

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2017

**BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC
jätevesistä**

**Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Teemu Näykki,
Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen,
Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas**

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2017

**BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC
jätevesistä**

**Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Teemu Näykki,
Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen,
Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas**



Helsinki 2017

Suomen ympäristökeskus

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 21/2017

Suomen ympäristökeskus

Protest SYKE

Taitto: Markku Ilmakunnas

Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.syke.fi/julkaisut/helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-4849-1 (nid.)

ISBN 978-952-11-4850-7 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkkok.)

Kirjoittajat: Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

PL 140, 00251 Helsinki, puh. 0292 251 000, syke.fi

Julkaisuvuosi: 2017



TIIVISTELMÄ

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2017

Profitest SYKE järjesti maaliskuussa 2017 pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC synteettisestä näytteestä, viemälaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä, BOD₇ määritettiin myös luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 60 laboratoriota.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin teoreettista (laskennallista) pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa tai keskiarvoa. Testisuureesta ja näytteestä riippuen tuloksissa sallittiin 10–20 %:n poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 %. Kiitos osallistujille!

Avainsanat: vesianalyysi, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na, TOC, vesi- ja ympäristö-laboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe

ABSTRACT

Interlaboratory Proficiency Test 03/2017

In March 2017, Profitest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids, and TOC in waste waters. Additionally, a natural water sample for BOD₇ determination was available. In total there were 60 participants in the PT. In this proficiency test 90 % of the results were satisfactory when total deviation of 10–20 % was accepted from the assigned value.

Either the calculated concentration, the robust mean or the mean of the reported results was used as the assigned value for the measurands. The performance of the participants was evaluated by using z scores.

Warm thanks to all the participants!

Keywords: water analysis, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids, TOC, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparison

SAMMANDRAG

Provningsjämförelse 03/2017

I mars 2017 genomförde Profitest SYKE en provningsjämförelse som omfattade bestämningen av BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. För BOD₇ bestämningen fanns också naturvatten. Sammanlagt 60 laboratorier deltog i jämförelsen.

Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet, det robusta medelvärdet eller det medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 90 % av alla resultaten tillfredsställande, när 10–20 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.

Ett varmt tack till alla deltagarna!

Nyckelord: vattenanalyser, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material, TOC, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier

SISÄLLYS

	Tiivistelmä • Abstract • Sammandrag.....	3
1	Johdanto	7
2	Toteutus.....	7
2.1	Vastuutahot	7
2.2	Osallistujat	8
2.3	Näytteet ja niiden toimitus.....	8
2.4	Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys.....	8
2.5	Palaute pätevyyskokeesta	9
2.6	Tulosten käsittely	9
2.6.1	Tulosaineiston esitestaus	9
2.6.2	Vertailuarvot	9
2.6.3	Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja z-arvo	10
3	Tulokset ja niiden arviointi.....	10
3.1	Tulokset	10
3.2	Analyysimenetelmät.....	12
3.3	Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	13
4	Pätevyyden arviointi	14
5	Yhteenveto.....	15
6	Summary	16
	Kirjallisuus	17
	LIITE 1 : Pätevyyskokeen osallistujat	18
	LIITE 2 : Näytteiden valmistus	20
	LIITE 3 : Näytteiden homogeenisuuden testaus	21
	LIITE 4 : Näytteiden säilyvyyden testaus	22
	LIITE 5 : Palaute pätevyyskokeesta	23
	LIITE 6 : Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	24
	LIITE 7 : Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	25
	LIITE 8 : Osallistujakohtaiset tulokset	27
	LIITE 9 : Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	41
	LIITE 10 : Yhteenveto z-arvoista	46
	LIITE 11 : z-arvot suuruusjärjestyksessä	48
	LIITE 12 : Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset.....	53
	LIITE 13 : Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista.....	58

1 Johdanto

Proftest SYKE järjesti jätevesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen maaliskuussa 2017 (WW 03/2017). Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine (SS), Na ja TOC synteettisestä näytteestä, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevestä ja lisäksi määritettiin BOD₇ luonnonvedestä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoite-tarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus (SYKE) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättynä ympäristö-alan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Tämä pätevyyskoe toteutettiin vertailumittaustoiminnan akkreditoidulla pätevyysalueella ja sen järjestämisessä noudatettiin standardin SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] lisäksi standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin teknistä raporttia [3].

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä

Proftest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki, puh. 0295 251 000
Sähköposti: proftest@ymparisto.fi

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Riitta Koivikko	koordinaattori
Mirja Leivuori	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus

Analytiikan asiantuntijat

Teemu Näykki	BOD ₇ , COD _{Mn} ja COD _{Cr}
Mika Sarkkinen	kiintoaine, TOC
Timo Sara-Aho	Na

Alihankinta

BOD₇-, COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määritykset
Metropolilab Oy (T058, www.finas.fi)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeessa oli yhteensä 60 osallistujaa, joista 57 Suomesta, yksi muualta Euroopasta ja kaksi Euroopan ulkopuolelta (Liite 1). Akkreditoituja analyysimenetelmiä ainakin joissakin määrityksissä käyttävien osallistujien osuus on ollut tässä pätevyyskokeessa hienoisessa laskussa viimeisten vuosien aikana osuuden ollessa nyt 38 % osallistujista. Osallistujista 48 %:lla on standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 40 %:lla ISO 9000 -sarjan standardiin perustuva laatu-järjestelmä. Järjestävän laboratorion (T003, www.finas.fi) tunnukset tässä pätevyyskokeessa olivat 8 (SYKE, Oulun toimipaikka: Kiintoaine- ja TOC-määritykset) ja 43 (SYKE, Helsingin toimipaikka: Na-määritykset), lisäksi BOD₇-, COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määritykset tehtiin Metropolilab Oy:ssä (T058, www.finas.fi), tunnus tässä pätevyyskokeessa oli 52.

2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Pätevyyskokeessa käytettyjen näyteastoiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Puhtaustarkistukseen satunnaisesti valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä ja kolmen vuorokauden kuluttua vedestä otettiin näytteet määrityksiin. Astioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä Na (Na-näytteet), TOC (TOC-näytteet) tai COD_{Mn} (BOD₇, COD_{Mn} ja COD_{Cr}-näytteet). Tulosten perusteella näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu pitoisuus määritettävää yhdistettä ionivapaaseen veteen. Näytteiden valmistuksessa käytetyt Na- ja TOC-perusliuokset olivat NIST-jäljitettäviä (Merck CertiPur) vertailuaineita. Viemärilaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteisiin lisättiin tarvittaessa määritettävää yhdistettä tai näytevettä laimennettiin ionittomalla vedellä. BOD₇-näytettä varten osallistujille lähetettiin BOD₇-lisäysliuos ja litra näytevettä. Osallistuja valmisti lopullisen BOD₇-näytteen annettujen ohjeiden mukaisesti lisäämällä tunnetun määrän lisäysliuosta litraan lähetettyä näytevettä. Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Näytteet toimitettiin ulkomaisille osallistujille viimeistään 13.3.2017 ja kotimaisille osallistujille 14.3.2017. Näytteet olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 15.3.2017 ja osallistuja 44 sai ne 16.3.2017.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD ₇ , COD _{Mn} ja kiintoaine (SS)	16.3.2017
COD _{Cr}	17.3.2017 mennessä
Na, TOC	3.4.2017 mennessä

Osallistujat raportoivat tuloksensa pääsääntöisesti annetun aikataulun mukaisesti 4.4.2017 mennessä. Kaksi osallistujaa palautti tuloksensa päivän viiveellä. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille Proftest [WEB](#)in kautta sekä sähköpostitse 7.4.2017.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden homogeenisuus testattiin BOD₇-, COD_{Cr}-, COD_{Mn}-, Na-, kiintoaine- ja TOC-määrittysten avulla. Testin mukaan näytteet täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (Liite 3).

COD_{Mn}- ja COD_{Cr}-määrittelysten näytteiden säilyvyyttä kuljetuspäivänä tarkkailtiin kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C) säilytettyjen näytteiden avulla (Liite 4). Eri lämpötiloissa säilytettyistä näytteistä mitattiin testisuureiden pitoisuudet analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään. Säilyvyystestin perusteella näytteet olivat säilyviä (Liite 4). Lisäksi kirjallisuuden ja aikaisemman kokemuksen perusteella muiden testisuureiden tiedetään olevan säilyviä annetun analysointiajan puitteissa.

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Osallistujilta saadut palautteet on koottu liitteeseen 5. Pätevyyskokeesta saatu palaute koski pääosin näyteastioiden vuotamista, näytteiden toimitusta sekä virheellisesti raportoituja tuloksia (Liite 5). Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov –testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbsin tai Hampelin testillä ennen keskiarvon laskemista. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat 5 kertaa sen robustista keskihajonnasta tai yli 50 % robustista keskiarvosta.

Osallistajat raportoivat COD_{Cr}-määrittelysistä rinnakkaistulokset. Yksittäisen osallistujan rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien osallistujien rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Testi tunnistaa harha-arvoina rinnakkaistulokset, joiden erotus poikkeaa merkitsevästi muiden rinnakkaistulosten erotuksesta. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Cochranin testin mukaan osallistujien 10 ja 59 (näyte P2C) sekä 27 ja 60 (näyte V3C) rinnakkaistulosten sisäinen hajonta oli merkitsevästi suurempaa kuin rinnakkaistulosten keskimääräinen hajonta.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin Profitest asiakasohjeessa [4].

2.6.2 Vertailuarvot

Metrologisesti jäljitettävää (NIST jäljitettävä) laskennallista arvoa käytettiin vertailuarvona synteettisten näytteiden A1N ja A1T Na- ja TOC-määrittelyksille. Muille testisuureille ja näytteille käytettiin vertailuarvona osallistujien tuloksista laskettua robustia keskiarvoa tai keskiarvoa (N4B: BOD₇, n(stat)<12, Liite 6). Väärin raportoituja tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne olleet mukana vertailuarvojen laskennassa.

Vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus (U_{pt} , $k=2$) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettisille näytteille A1N ja A1T suurin epävarmuuden lähde oli lähtökemikaalin pohjapitoisuuden epävarmuus. Kun

vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa tai keskiarvoa, vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan tai keskihajonnan avulla [2, 4]. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus (95 %:n luottamusväli) oli $\leq 1,2$ %. Robustin keskiarvon tai keskiarvon avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu mittausepävarmuus oli välillä 1,1–8,7 % (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja vertailuarvojen määrittämistapa, laajennetut mittausepävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus. **Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavien tulosten lähetyksen jälkeen.**

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja z-arvo

Tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon mittausepävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Tavoitehajonnaksi ($2 \times s_{pt}$, 95 %:n luottamusväli) asetettiin 10–20 % näytteen ja testisuureen mukaan. **Tulosten arviointia ei ole muutettu alustavien tulosten lähettämisen jälkeen.**

Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa (tai keskiarvoa), sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä $u_{pt} / s_{pt} \leq 0,3$; kriteerissä u_{pt} on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_{pt} on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

Asetetun tavoitehajonnan luotettavuutta ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla tulosaineiston robustin keskihajonnan (s_{rob} tai keskihajonnan SD) ja asetetun tavoitehajonnan (s_{pt}) suhdetta, jonka pitäisi olla pienempi kuin 1,2 [3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi pääsääntöisesti kaikkien määrityksien osalta.

Vertailuarvon luotettavuus¹ ja/tai yhtenevyyskriteeri² eivät täyttyneet seuraavien testisuureiden osalta, mikä heikentää näiden tulosten arvioinnin luotettavuutta:

Näyte	Testisuure
P2T	TOC ¹
V3C	COD _{Mn} ^{1,2}
V3T	TOC ¹

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Tämän raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Osallistujakohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenvedo pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1 sekä yhteenvedo z-arvoista liitteessä 10. Liitteessä 11 z-arvot on esitetty suuruusjärjestyksessä. COD_{Cr} -määrittämisistä pyydettiin rinnakkaistulokset ja yhteenvedo rinnakkaistulosten ANOVA käsittelystä on esitetty taulukossa 2.

Tulosten robustit keskihajonnat olivat pääosin $\leq 10\%$. Näytteiden A1B, P2B ja V3B BOD₇ -määritysten sekä näytteiden P2T ja V3T TOC-määritysten robusti keskihajonta oli 10–12 % (Taulukko 1).

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen WW 03/2017 tuloksista.

Table 1. Summary of the results in the proficiency test WW 03/2017.

Measurand	Sample	Unit	Assigned value	Mean	Rob. mean	Median	SD rob	SD rob %	2 x s _{pt} %	n (all)	Acc z %
BOD ₇	A1B	mg/l	110	109	110	111	12	10,6	20	28	89
	N4B	mg/l	5,54	5,54	5,54	5,49	0,36	6,5	20	13	77
	P2B	mg/l	11,1	11,0	11,1	11,0	1,3	11,4	20	23	87
	V3B	mg/l	7,63	7,59	7,63	7,90	0,87	11,4	20	19	84
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	38,4	38,3	38,4	38,5	3,1	8,2	15	40	88
	P2C	mg/l	220	219	220	218	11	4,8	15	37	95
	V3C	mg/l	64,3	64,3	64,3	64,5	3,5	5,4	15	29	90
COD _{Mn}	A1CM	mg/l	8,93	8,92	8,93	8,97	0,36	4,0	15	21	86
	V3C	mg/l	6,51	6,51	6,51	6,56	0,63	9,7	15	20	85
Na	A1N	mg/l	10,8	10,6	10,6	10,7	0,2	2,1	10	18	94
	P2N	mg/l	356	356	356	359	15	4,3	10	19	100
	V3N	mg/l	46,8	46,8	46,8	46,8	0,7	1,5	10	13	100
SS	A1K	mg/l	9,31	9,26	9,31	9,39	0,91	9,8	20	43	98
	P2K	mg/l	22,5	22,5	22,5	22,6	1,1	4,8	20	38	95
	V3K	mg/l	10,9	10,8	10,9	11,0	0,8	7,1	20	33	91
TOC	A1T	mg/l	6,20	6,18	6,17	6,10	0,37	6,0	10	17	82
	P2T	mg/l	78,2	78,2	78,2	77,7	9,5	12,1	20	14	86
	V3T	mg/l	6,04	6,07	6,04	6,03	0,66	10,9	20	15	80

Assigned value: vertailuarvo; Rob. mean: Robusti keskiarvo, *The robust mean*, SD rob: Robusti keskihajonta, *The robust standard deviation*, SD rob %: Robusti keskihajonta prosentteina, *The robust standard deviation as percent*, 2x s_{pt} %: Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä, *The standard deviation for proficiency assessment at the 95 % confidence interval*, Acc z %: Niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$, *The results (%), where $|z| \leq 2$* , n(all): Osallistujien kokonaismäärä, *The total number of the participants*.

Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrittelyn toistettavuutta ja yhdessä osallistujien välisen keskihajonnan (s_b) kanssa ne kuvaavat määrittelyn uusittavuutta (s_t). Robusteja menetelmiä käytettäessä osallistujien välisen hajonnan ja laboratorioiden sisäisen hajonnan suhteen s_b/s_w tulisi olla 2–3, jos tulosaineisto on yhtenäinen eikä eri analyysi-menetelmillä ole vaikutusta tuloksiin. COD_{Cr} -määrittelyssä tämä kriteeri täyttyi vain näytteen V3C kohdalla (Taulukko 2).

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA käsittely).

Table 2. Summary of replicate determinations (ANOVA statistics).

Measurand	Sample	Unit	Assigned value	Mean	s _w	s _b	s _t	s _w %	s _b %	s _t %	s _b /s _w
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	38,4	38,3	1,60	3,05	3,45	4,2	8,0	9,0	1,9
	P2C	mg/l	220	219	3,07	13,3	13,7	1,4	6,0	6,2	4,3
	V3C	mg/l	64,3	64,3	1,73	4,93	5,22	2,7	7,7	8,1	2,9

Assigned value – vertailuarvo; s_w – toistettavuus, *repeatability standard error*; s_b – osallistujien välinen keskihajonta, *between participants standard error*; s_t – uusittavuus, *reproducibility standard error*.

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeen osallistujien eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välisiä eroja on esitetty liitteessä 12. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos yksittäisellä menetelmällä saatuja tuloksia oli vähintään viisi. Menetelmien tilastollista tarkastelua ei tehty ryhmään 'Muu menetelmä' koodatuista tuloksista, sillä tilastollisesti tätä ryhmää käsitellään kokonaisuutena vaikka siihen sisältyy useita menetelmiä. 'Muu menetelmä' tuloksille tehtiin tapauskohtainen visuaalinen menetelmävertailu.

BOD₇

BOD₇-määrittämisessä käytettiin yleisimmin (näytteestä riippuen 5–16 osallistujaa) eurooppalaista standardimenetelmää (SFS-EN 1899-1). Tässä menetelmässä käytetään ATU-lisäystä, minkä tarkoituksena on eliminoida nitrifikaation (ammoniumin hapettuminen nitraatiksi) vaikutus BOD-tuloksiin. Toiseksi käytetty menetelmä oli ilman ATU-lisäystä oleva SFS-EN 1899-2, jota käytettiin eniten näytteelle N4B (6 osallistujaa) ja muilla näytteillä enimmillään 5 osallistujaa. Laimennusmenetelmää ATU-lisäyksellä käytti osalle näytteistä 1–3 osallistujaa. Lisäksi yhteensä viisi osallistujaa käytti jotain muuta menetelmää, esim. BOD Oxi Top. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja (Liite 12).

COD_{Cr}

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 17–23 osallistujaa) käytti COD_{Cr}-määrittämisessä standardin ISO 15705 mukaista spektrofotometristä valmisputkisovellutusta. Seuraavaksi eniten käytettiin standardin ISO 6060 mukaista menetelmää (6–10 osallistujaa). Yksi osallistuja käytti standardiin 3020 perustuvaa menetelmää, yksi standardin ISO 15705 mukaista titrimetristä valmisputkisovellutusta ja neljä osallistujaa käytti laitevalmistajan julkaisemaa menetelmää. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja (Liite 12).

COD_{Mn}

COD_{Mn}-määrittämiseen käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036 joko manuaalisesti tai automaattisesti. Yksi osallistuja käytti standardin SFS-EN ISO 8467 automaattista sovellutusta ja kolme osallistujaa käytti muuta menetelmää. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja (Liite 12).

Na

Valtaosa osallistujista (10 osallistujaa) käytti natriumin määrittämiseen ICP-OES tai ICP-AES tekniikkaa. Kaksi osallistujaa käytti määrittämiseen ICP-MS -tekniikkaa. FAAS-, IC- tai HPLC-tekniikoita käytti näytteestä riippuen 1–4 osallistujaa. Näytteitä A1N ja P2N määritettiin myös liekkifotometrisesti (2–4 osallistujaa näytteestä riippuen, Liite 12). Menetelmävertailussa ei löytynyt tilastollisesti merkittäviä eroja.

Kiintoaine

Näytteiden kiintoainemäärittämiseen valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 22–26 osallistujaa) käytti lasikuitusuodatinta Whatman GF/A ja pienempi osa (6–9 osallistujaa, näytteestä riippuen) käytti suodatinta Whatman GF/C. Nämä molemmat lasikuitusuodattimet ovat standardin SFS-EN 872:2005 mukaisia, tietyille näytteille GF/C (huokoskoko 1,2 µm) saattaa

antaa hiukan korkeampia tuloksia kiintoainepitoisuudelle kuin GF/A (huokoskoko 1,6 µm). Tässä vertailussa ei havaittu menetelmien välisiä tilastollisia eroja (Liite 12). Näytteestä riippuen 2–4 osallistujaa käytti jotain muuta lasikuitusuodatinta ja 2–4 osallistujaa käytti huokoskoon 12 µm kalvosuodatinta (Liite 12). Yksi osallistuja käytti jotain muuta kalvosuodatinta. Menetelmävertailussa ei löytynyt tilastollisesti merkittäviä eroja.

TOC

Suurin osa osallistujista (näytteestä riippuen 9–10 osallistujaa) määrittä TOCn käyttäen NPOC-menetelmää. NPOC-menetelmässä TOC-pitoisuus saadaan poistamalla epäorgaaninen hiili ennen kokonaishiilen (TC) määrittystä. Lisäksi 3–5 osallistujaa käytti tapaa $TOC = TC - TIC$. Näytteestä riippuen 1–2 osallistujaa käytti muuta menetelmää. Menetelmävertailussa ei löytynyt tilastollisesti merkittäviä eroja.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet ($k=2$) prosentteina (Taulukko 3, Liite 9). Osallistujista 41 (68 %) ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Määrä oli hieman alhaisempi kuin edellisessä vastaavassa vertailussa, jolloin 71 % osallistujista ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan [5]. Aikaisempaan vastaavaan pätevyyskokeeseen verrattuna mittausepävarmuuksien vaihteluvälit osallistujien välillä olivat samalla tasolla [5]. SYKE on julkaissut ohjeen Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle [6]. Julkaisusta on otettu taulukoon 3 vertailukohteeksi jätevesistä mitattavien testisuureiden mittausepävarmuus-suositukset. Raportoidut mittausepävarmuudet olivat monilla osallistujilla samaa suuruus-luokkaa kuin suositukset.

Osallistujat käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin sisäisiä laadunohjaustuloksia ja pätevyyskoetuloksia sekä synteettistä näytettä yhdessä rutiininäytteiden rinnakkaistulosten kanssa (Liite 13). Muita käytettyjä menettelyjä olivat menetelmävalidoinnin avulla tehdyt arviot sekä synteettisen kontrollinäytteen ja/tai referenssimateriaalin käyttö. Enimmillään seitsemän osallistujaa hyödynsi mittausepävarmuuden arvioinnissa MUKit-mittausepävarmuus-ohjelmaa, joka on vapaasti saatavilla SYKEN kalibrointilaboratorion kotisivulta: www.syke.fi/envical [8]. Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (Liite 13).

Osallistujien ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa on jopa kymmenkertainen ero (Taulukko 3). Optimaalisella mittausalueella laajennettu mittausepävarmuus ($k=2$) on tyyppillisesti 10 – 30 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi. Alle viiden prosentin mittausepävarmuuden raportoineiden osallistujien olisi syytä tarkastella mittausepävarmuuden realistisuutta. Mittausepävarmuuden ilmoittamistarkkuus tulee myös suhteuttaa tulosteen ilmoitustarkkuuteen.

Taulukko 3. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina sekä laatukriteereitä jätevesille [6].

Table 3. The ranges of the reported expanded uncertainties by participants as percent and quality criterion for waste waters published by the Finnish Environment Institute [6].

Testisuure <i>Measurand</i>	Järvivesi <i>Lake water</i>	Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi <i>Pulp and paper industrial waste water</i>	Viemärlaitoksen jätevesi <i>Effluent from municipal waste water treatment plant</i>	Suositus [6] (pitoisuusalue) <i>Recommendation [6] (Concentration range)</i>
BOD ₇	15 – 32	5 – 38	15 – 38	±20 % (>5 mg/l)
COD _{Cr}	–	2,6 – 30	2,6 – 30	±20 % (>50 mg/l)
COD _{Mn}	–	–	6 – 25	±20 % (>5 mg/l)
Na	–	2 – 25	3 – 22	
Kiintoaine (SS) <i>Suspended solids</i>	–	3 – 28	3 – 27	±20 % (>3 mg/l)
TOC	–	7 – 20	10 – 25	±20 % (>5 mg/l)

4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

Kriteeri <i>Criteria</i>	Arviointi <i>Performance</i>
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä
$2 < z < 3$	Kyseenalainen
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Pätevyyskokeessa oli yhteensä 60 osallistujaa. Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10–20 % (Liite 10). Osallistujista 38 % käytti akkreditoituja määritysmenetelmiä ainakin osassa määrittämiä. Akkreditoiduilla menetelmillä saaduista tuloksista hyväksyttäviä oli 91 % (Liite 10), mikä on samalla tasolla edellisen vastaavan kierroksen tuloksen kanssa (91 %). Eniten hyväksyttäviä tuloksia oli Na –määrittämissä (98 %) ja vähiten (83 %) TOC –määrittämissä. Myös vuoden 2016 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 % koko tulosaineistosta [5]. Yhteenveto pätevyyskokeen arvioinnista ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4. Yhteenveto pätevyyden arvioinnista pätevyyskokeessa WW 03/2017.

Table 4. Summary of the performance evaluation in the proficiency test WW 03/2017.

Testisuure <i>Measurand</i>	$2 \times s_{pt}\%$	Hyväksyttäviä tuloksia, % <i>Satisfactory results, %</i>	Huomioita <i>Remarks</i>
BOD ₇	20	84	Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 85% [5].
COD _{Cr}	15	91	Hyvä menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92% [5].
COD _{Mn}	15	86	Näytteen V3C vertailuarvon luotettavuus- ja yhtenevyyskriteerit eivät täyttyneet, mikä heikentää tulosten arvioinnin luotettavuutta. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92% [5].
Na	10	98	Erinomainen menestyminen. Myös edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 98% [5].
Kiintoaine (SS) <i>Suspended solids</i>	20	95	Erinomainen menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 91% [5].
TOC	10 – 20	83	Näytteiden P2T ja V3T vertailuarvojen luotettavuuskriteerit eivät täyttyneet, mikä heikentää tulosten arvioinnin luotettavuutta. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 90% [5].

5 Yhteenveto

Proftest SYKE järjesti jätevesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen maaliskuussa 2017 (WW 03/2017). Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine (SS), Na ja TOC synteettisestä näytteestä, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Lisäksi määritettiin BOD₇ luonnonvedestä. Pätevyyskokeessa oli yhteensä 60 osallistujaa.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (synteettisten näytteiden Na ja TOC) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa tai keskiarvoa. Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla ja tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta testisuureesta ja näytteestä riippuen 10–20 % (95 % luottamusväli).

Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 %. Osallistujista 38 % on akkreditoitunut ainakin osan käyttämistään analyysimenetelmistä. Näillä osallistujilla hyväksyttävien tulosten osuus oli 91 %. Yli 90 % hyväksyttäviä tuloksia COD_{Cr}-, Na- ja kiintoainemäärityksissä. Vuonna 2016 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli koko aineistossa 90 % [5].

6 Summary

In March 2017 Profest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids (SS) and TOC in waste waters (WW 03/2017). Additionally, a natural water sample for BOD₇ determination was provided. In total, 60 participants took part in this PT (Appendix 1).

Proftest SYKE is the Proficiency Testing Provider No. PT01 accredited by the Finnish Accreditation Service (www.finas.fi). The PT was carried out in accordance with the international standards EN ISO/IEC 17043 [1] and ISO 13528 [2] as well as IUPAC Recommendations [3]. Profest SYKE is the accredited proficiency test provider on the field of the present test.

The preparation of the samples is presented in Appendix 2. The homogeneity of the samples was tested and the samples were regarded to be homogenous (Appendix 3). Further, the stability of the samples was tested and according to the test the samples were stable during the transport (Appendix 4). Feedback from the participants (Appendix 5) dealt mainly with samples condition after the transport.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Grubbs or Hampel test, also the results which differed significantly from the robust mean were rejected. The replicate COD_{Cr} results were tested using the Cochran test. The calculated concentration, the robust mean or the mean of the reported results was used as the assigned value for the analytes (Appendix 6). The expanded uncertainty of the assigned value was calculated and it was < 9 % and for the calculated values ≤ 1.2 % (Appendix 6).

The terms used in the result tables are shown in Appendix 7. The performance of the participants was evaluated by using z scores (Appendices 8 and 10). The results of the participants are presented in Appendix 8, z scores in ascending order in Appendix 11 and the summary of the results in Table 1. In the result tables the organizing laboratory (T003, www.finas.fi/sites/en) has the codes 8 (SYKE, Helsinki) and 43 (SYKE, Oulu). The homogeneity and stability tests of BOD₇, COD_{Cr} and COD_{Mn} were conducted in subcontracting laboratory (Metropolilab Oy, T058, www.finas.fi/sites/en, code in this proficiency test 52).

The results grouped according to the analytical methods are shown in Appendix 12. The differences between the methods of analysis were smaller or similar compared to the expanded measurement uncertainty (Appendix 12). In this proficiency test 68 % of the participants reported their measurement uncertainties at least for some measurements. There were differences between the reported uncertainties, which seemed not to depend on the estimation method of uncertainties (Table 3, Appendix 13).

In this proficiency test 90 % of the results were satisfactory when deviation from 10 to 20 % from the assigned value was accepted at the 95 % confidence interval. The overall performance of the participants was the same as in the previous similar test in 2016 [5].

KIRJALLISUUS

1. SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
2. ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, www.iupac.org.
4. Proftest SYKE Guide for participants: www.syke.fi/proftest/en → Current proficiency test www.syke.fi/download/noname/%7B3FFB2F05-9363-4208-9265-1E2CE936D48C%7D/39886.
5. Koivikko, R., Leivuori, M., Näykki, T., Sarkkinen, M., Sara-Aho, T., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2016) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe WW 05/2016. BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 24/2016. 66 s. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/164032>.
6. Näykki, T. ja Väisänen, T. (toim.) 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: Vesistä tehtävien analyyttien määrittämisrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. 2. uudistettu painos. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016. 57 s. <http://hdl.handle.net/10138/163532>.
7. Näykki, T., Virtanen, A. and Leito, I., 2012. Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred. Qual. Assur. 17: 603-612. *Mukit website: www.syke.fi/envical*.
8. Magnusson, B. Näykki, T., Hovind, H. and Krysell, M., 2012. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. NT Technical Report 537. Nordtest. (<http://www.nordtest.info/index.php/technical-reports.html>)
9. Ellison, S., L., R. and Williams, A. (Eds). (2012) Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, ISBN 978-0-948926-30-3. Available from www.eurachem.org.

LIITE 1: Pätevyyskokeen osallistujat

Participants in the proficiency test

Maa / Country	Osallistuja / Participant
Kirgisia / Kyrgyz Republic	SAEPF, Issyk-Kul-Naryn, Cholpon-Ata City, Kirgisia
Ruotsi / Sweden	Nyköpings kommun / Vattenlaboratoire
Suomi / Finland	<p>Ahma ympäristö Oy, Oulu</p> <p>Ahma Ympäristö Oy, Rovaniemi</p> <p>Ahma ympäristö, Seinäjoki</p> <p>Bewi StyroChem Oy, Porvoo</p> <p>Borealis Polymers Oy, laboratoriopalvelut, Kulloo</p> <p>Ekokem Oy Ab, Riihimäki</p> <p>Eurofins Raisio Food & Agro</p> <p>Eurofins Scientific Finland Oy Kokkolan yksikkö</p> <p>Freeport Cobalt Oy</p> <p>Hortilab Ab Oy</p> <p>Hyvinkään Vesi / Kaltevan jätevedenpuhdistamo, laboratorio</p> <p>Jujo Thermal Oy, Kauttua</p> <p>Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere</p> <p>Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku</p> <p>Metropolilab Oy</p> <p>Metsä Board Kaskinen Pulp Mill</p> <p>Metsä Board Simpele</p> <p>Metsä Fibre Äänekoski</p> <p>Metsä Fibre, Kemi</p> <p>Metsä Tissue Oyj, ympäristölaboratorio, Mänttä</p> <p>Nablabs Oy / Jyväskylä</p> <p>Neste Oyj / Laadunvarmistus, Naantali</p> <p>Neste Oyj, Tutkimus ja kehitys/Vesilaboratorio, Kulloo</p> <p>Norilsk Nickel Harjavalta Oy</p> <p>Novalab Oy</p> <p>Oulun Vesi Liikelaitos</p> <p>Outokumpu Stainless Oy, Tutkimuskeskus, Tornio</p> <p>Ramboll Finland Oy, Ramboll Analytics, Lahti</p> <p>Rauman Vesi / Jätevesilaboratorio</p> <p>Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta</p> <p>Salon keskusjätevedenpuhdistamo</p> <p>Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Joensuu</p> <p>Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kajaani</p> <p>Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio</p> <p>Savon Sellu Oy, Kuopio</p> <p>Savonia-amk, Ympäristötekniikan opetus- ja tutkimusyksikkö</p> <p>SeiLab Oy Haapaveden toimipiste</p> <p>SGS Inspection Services Oy, Kotka</p> <p>SSAB Europe Raahe, Raahe</p> <p>Stora Enso Biomaterials, Sunilan tehdas, Kotka</p> <p>Stora Enso Oyj Veitsiluoto, Kemi</p>

Maa / Country	Osallistuja / Participant
	<p>Stora Enso Oyj, Enocell Oy Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas Stora Enso Oyj, Sellulaboratorio, Imatra Stora Enso Paper, Oulun tehdas Stora Enso Publication Papers, Anjalankoski Sucros Oy, Säkylä SYKE Oulun toimipaikka SYKE Ympäristökemia Helsinki Tampereen Vesi/Viemärlaitoksen laboratorio Tervakoski Oy/ Tutkimuslaboratorio UPM Paper Asia, Tervasaari UPM-Kymmene Oyj Kaipolan paperitehdas UPM-Kymmene Oyj, Jämsänkosken paperitehdas UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari UPM-Kymmene, Kymi, Käyttölaboratorio Valio Oy, Aluelaboratorio, Lapinlahti</p>
Uruguay	UPM S.A. Fray Bentos, Uruguay

LIITE 2: Näytteiden valmistus

Preparation of the samples

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Pohjapitoisuus Initial concentration	Lisäys Addition	Vertailuarvo Assigned value
BOD ₇ ¹⁾ [mg/l]	A1B	-	Glukoosi / glutamiinihappo 122	110
	P2B	< 2	Glukoosi / glutamiinihappo 10,7	11,1
	V3B	< 2	Glukoosi / glutamiinihappo 7,7	7,63
	N4B	< 2	Glukoosi / glutamiinihappo 5,5	5,54
COD _{Cr} [mg/l]	A1CR	-	Kaliumvetyftalaatti 38	38,4
	P2C	226	-	220
	V3C	17	Kaliumvetyftalaatti 50	64,3
COD _{Mn} [mg/l]	A1CM	-	Salisyylihappo 10,2	8,93
	V3C	25,7	-	6,51
Na [mg/l]	A1N	-	Natriumnitraatti 10,8	10,8
	P2N	339	-	356
	V3N	45,1	-	46,8
Kiintoaine Suspended solids [mg/l]	A1K	-	Mikroselluloosa 9,7	9,31
	P2K	< 2	Mikroselluloosa ja jäteveden laskeutettu sakka 24,2	22,5
	V3K	2,1	Jätevedestä kerätty sakka 13	10,9
TOC [mg/l]	A1T	-	Kaliumvetyftalaatti 6,3	6,20
	P2T	90,3	-	78,2
	V3T	8,4	-	6,04

¹⁾ BOD₇-näyte A1B ja sen lisäysliuos L0B oli autoklavoitu SYKEssä. Osallistujat valmistivat BOD₇-näytteet itse seuraavasti:

- Näyte P2B: 85 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä P2B
- Näyte V3B: 65 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä V3B
- Näyte N4B: 38 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä N4B

¹⁾ The BOD₇ sample A1B and the addition solution L0B were autoclaved in SYKE. The participants prepared the BOD₇ samples as follows:

- Sample P2B: 85 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample P2B
- Sample V3B: 65 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample V3B
- Sample N4B: 38 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample N4B

Näytetunnuksen ensimmäinen kirjain on matriisikoodi / First letter of the sample code indicates the sample matrix:

A = Synteettinen näyte / Synthetic sample

N = Luonnonvesi / Natural water

P = Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi / Pulp and paper industrial effluent

V = Viemärilaitoksen jätevesi / Municipal waste water effluent

LIITE 3: Näytteiden homogeenisuuden testaus

Homogeneity of the samples

Homogeenisuuskriteerit / Criteria for homogeneity

$$s_a/s_{pt} < 0,5$$

$$s_{sam}^2 < c, \text{ missä}$$

s_{pt} = tavoitehajonta

(standard deviation for proficiency assessment)

s_a = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä

(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)

s_{sam} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

$$c = F1 \times s_{all}^2 + F2 \times s_a^2, \text{ missä}$$

$$s_{all}^2 = (0,3 \times s_{pt})^2$$

F1 ja F2 ovat F-jakauman taulukoituja, osanäytteiden lukumäärän mukaisia vakioita [3].

(F1 and F2 are constants of F distribution derived from the standard statistical tables for the tested number of sample [3].)

Testisuure/Näyte Measurand/Sample	Pitoisuus Concentration [mg/l]	n	Spt %	Spt	Sa	Sa/Spt	Sa/Spt<0,5?	s_{sam}^2	C	$s_{sam}^2 < C?$
BOD ₇ /P2B	10,5	3	10	1,05	0,14	0,14	Kyllä/Yes	0,007	0,39	Kyllä/Yes
BOD ₇ /V3B	7,82	3	10	0,78	0,06	0,08	Kyllä/Yes	0	0,18	Kyllä/Yes
BOD ₇ /N4B	5,59	3	10	0,56	0,13	0,24	Kyllä/Yes	0	0,16	Kyllä/Yes
COD _{Cr} /P2C	228	8	7,5	17,1	0,71	0,04	Kyllä/Yes	39,0	53,3	Kyllä/Yes
COD _{Cr} /V3C	63,8	8	7,5	4,78	0,61	0,13	Kyllä/Yes	2,53	4,60	Kyllä/Yes
COD _{Mn} /V3C	6,71	8	7,5	0,50	0,11	0,22	Kyllä/Yes	0,0001	0,06	Kyllä/Yes
Na/P2N	346	4	5	17,3	2,76	0,16	Kyllä/Yes	29,3	91,4	Kyllä/Yes
Na/V3N	47,0	4	5	2,35	0,30	0,13	Kyllä/Yes	0,26	1,55	Kyllä/Yes
Kiintoaine (SS)/P2K	24,6	8	10	2,46	0,37	0,15	Kyllä/Yes	0,15	1,26	Kyllä/Yes
Kiintoaine(SS)/V3K	11,3	8	10	1,13	0,34	0,30	Kyllä/Yes	0,15	0,38	Kyllä/Yes
TOC/P2T HCl	89,6	4	10	8,96	0,66	0,07	Kyllä/Yes	0,02	20,0	Kyllä/Yes
TOC/V3T HCl	6,44	4	10	0,64	0,05	0,08	Kyllä/Yes	0	0,10	Kyllä/Yes

Johtopäätös: Homogeenisuustestin kaikki kriteerit täyttyivät, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

Conclusion: All criteria for homogeneity were fulfilled and the samples could be considered as homogenous.

LIITE 4: Näytteiden säilyvyyden testaus

Stability of the samples

Näytteet toimitettiin osallistujille viimeistään 14.3.2017 ja ne olivat pääsääntöisesti perillä seuraavana päivänä. Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD ₇ , COD _{Mn} , kiintoaine (SS)	16.3.2017
COD _{Cr}	17.3.2017 mennessä
Na, TOC	3.4.2017 mennessä

Säilyvyys testattiin COD_{Mn}- ja COD_{Cr} -näytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability: $D < 0,3 \times s_{pt}$, missä

D = $|\text{Tulos säilytyslämpötilassa } 25\text{ °C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa } 4\text{ °C}|$
/the result at 20 °C – the result at 4 °C/

s_{pt} = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta) (*standard deviation for proficiency assessment*)

COD_{Cr}

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)	Pvm Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)	Pvm Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)
A1CR	37	38	P2C	224	229	V3C	64	64
D	0,75		D	5,25		D	0	
$0,3 \times s_{pt}$	0,86		$0,3 \times s_{pt}$	4,95		$0,3 \times s_{pt}$	1,45	
	D < 0,3 × s_{pt} ? Kyllä / Yes			D < 0,3 × s_{pt} ? Ei / No ¹⁾			D < 0,3 × s_{pt} ? Kyllä / Yes	

COD_{Mn}

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)	Pvm Date	17.3. (20 °C)	17.3. (4 °C)
A1CM	9,06	9,05	V3C	6,31	6,50
D	0,01		D	0,18	
$0,3 \times s_{pt}$	0,20		$0,3 \times s_{pt}$	0,15	
	D < 0,3 × s_{pt} ? Kyllä / Yes			D < 0,3 × s_{pt} ? Ei / No ¹⁾	

1) Ero sisältyy analyttiseen virheeseen / The difference is within the analytical error

Johtopäätös: Testitulosten perusteella jätevesinäytteen P2C COD_{Cr}- sekä jätevesinäytteen V3C COD_{Mn}-pitoisuudet saattoivat hieman muuttua, mikäli näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Säilyvyystestauksessa havaittu vaihtelu sisältyy analyttiseen virheeseen. Näin ollen kaikkien testisuureiden ja näytteiden todettiin olevan riittävän säilyviä.

Conclusion: According to the test results, the concentration of COD_{Cr} in the sample P2C and the concentration of COD_{Mn} in the sample V3C could slightly change during transport and storage. The differences are within the analytical error. Thus, all the samples were considered stable.

LIITE 5: Palaute pätevyyskokeesta*Feedback from the proficiency test***OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE***Feedback from the participants*

Osallistuja Participant	Kommentit teknisestä toteutuksesta Comments on technical execution	Proftest SYKE:n vastine Action / Proftest
11	Näyte A1CM oli vuotanut.	Osallistujalle toimitettiin uusi näyte.
21	Osallistuja ilmoitti saaneensa näytteet 16.3.2017.	Postitustietojen perusteella nämä paketit oli luovutettu vastaanottajille aamulla 15.3.2017.
24	Osallistuja ilmoitti saaneensa testisuureiden COD _{Cr} , Na ja SS näytteet 17.3.2017.	
23, 38	Näyte A1CR oli vuotanut.	Tulevissa pätevyyskokeissa asiaan kiinnitetään lisähuomiota.
31, 37, 38, 57	Näyte P2C oli vuotanut.	
38, 55	Näyte A1K oli vuotanut.	
38	Näyte P2K oli vuotanut.	

Osallistuja Participant	Kommentit tuloksista Comments to the results	Proftest SYKE:n vastine Action / Proftest
42	Osallistujalla ongelmia BOD ₇ -määrityksen kanssa. Alustavien tulosten julkaisun jälkeen toimitettu uusittu tulos: P2B: 10,6 mg/l	Tuloskäsittelyssä ongelmia aiheuttaneen määrityksen tulosta käsiteltiin harha-arvona eikä se vaikuttanut vertailuarvon asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Uusintamäärityksen tulos olisi ollut hyväksyttävä. Osallistuja voi laskea korjatun z-arvon, ohje löytyy Proftest asiakasohjeesta [4].
52	Osallistuja oli raportoinut näytteiden P2T ja V3T tulokset TOC-määrityksille ristiin. Korjatut tulokset olivat: P2T: 70,8 mg/l V3T: 6,15 mg/l	Tuloskäsittelyssä tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne vaikuttaneet vertailuarvojen asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituna tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Osallistuja voi laskea korjatut z-arvot, ohje löytyy Proftest asiakasohjeesta [4].
58	Osallistuja oli raportoinut näytteelle V3T virheellisen TOC-tuloksen. Korjattu tulos oli: V3T: 6,54 mg/l	Tuloskäsittelyssä tulosta käsiteltiin harha-arvona eikä se vaikuttanut vertailuarvon asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituna tulos olisi ollut hyväksyttävä. Osallistuja voi laskea korjatun z-arvon, ohje löytyy Proftest asiakasohjeesta [4].

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE*Feedback to the participants*

Osallistuja Participant	Kommentti Comments
35	Osallistuja ei raportoinut käyttämiään menetelmiä, menetelmien akkreditointitietoja eikä tulosten mittausepävarmuuksia. Osallistujan tulee noudattaa annettuja ohjeita tulosten raportoinnissa.
10, 27, 59, 60	Osallistujien COD _{Cr} rinnakkaistulosten hajonta poikkeaa merkittävästi muiden rinnakkaistulosten keskimääräisestä hajonnasta (Cochran). Osallistujien tulee arvioida uudelleen sallittu rinnakkaismääritysten vaihteluväli.
Kaikki	Osallistujien toivotaan huolehtivan siitä, että talon sisäinen näytteiden toimitus toimii ajantasaisesti.

LIITE 6: Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Testisuure <i>Measurand</i>	Näyte <i>Sample</i>	Yksikkö <i>Unit</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	U_{pt}	$U_{pt}, \%$	Vertailuarvon määrittystapa <i>Evaluation method of assigned value</i>	U_{pt}/S_{pt}
BOD ₇	A1B	mg/l	110	6	5,1	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,26
	N4B	mg/l	5,54	0,20	3,6	Keskiarvo / <i>Mean</i>	0,18
	P2B	mg/l	11,1	0,7	6,2	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,31
	V3B	mg/l	7,63	0,53	6,9	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,35
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	38,4	1,3	3,3	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,22
	P2C	mg/l	220	4	2,0	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,13
	V3C	mg/l	64,3	1,6	2,5	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,17
COD _{Mn}	A1CM	mg/l	8,93	0,21	2,4	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,16
	V3C	mg/l	6,51	0,37	5,7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,38
Na	A1N	mg/l	10,8	0,0	0,3	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0,03
	P2N	mg/l	356	9	2,5	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,25
	V3N	mg/l	46,8	0,5	1,1	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,11
SS	A1K	mg/l	9,31	0,34	3,7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,19
	P2K	mg/l	22,5	0,5	2,0	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,10
	V3K	mg/l	10,9	0,3	3,2	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,16
TOC	A1T	mg/l	6,20	0,07	1,2	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0,12
	P2T	mg/l	78,2	6,8	8,7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,44
	V3T	mg/l	6,04	0,46	7,6	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,38

U_{pt} = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus

Vertailuarvon luotettavuutta on arvioitu kriteerillä u_{pt}/s_{pt} , missä

s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

u_{pt} = vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$, niin vertailuarvo on luotettava ja z-arvot ovat hyväksyttäviä.

U_{pt} = Expanded uncertainty of the assigned value

Criterion for reliability of the assigned value $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$, where

s_{pt} = target value of the standard deviation for proficiency assessment

u_{pt} = standard uncertainty of the assigned value

If $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$, the assigned value is reliable and the z scores are qualified.

LIITE 7: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä

Terms in the results table

Osallistujakohtaiset tulokset

Measurand	Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z score	z-arvo $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$, missä x_i = Yksittäisen osallistujan tulos x_{pt} = Vertailuarvo s_{pt} = Arvioinnissa käytetty hajonta
Assigned value	Vertailuarvo
$2 \times s_{pt}$ %	Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä
Participant's result	Osallistujan raportoitu tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta, %
n (stat)	Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen: Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

x^* = tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483 \times$ mediaani erotuksista $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, joiden poikkeama robustista keskiarvosta on suurempi kuin arvo $\varphi = 1,5 \times s^*$. Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{jos } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{jos } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases} \quad (\varphi = 1,5 \times s^*)$$

Uusi robusti keskiarvo ja -keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu [2].

Terms in the results table

Results of each participant

Measurand	The tested parameter
Sample	The code of the sample
z score	Calculated as follows: $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$ where x_i = the result of the individual participant x_{pt} = the reference value (<i>the assigned value</i>) s_{pt} = the standard deviation for proficiency assessment
Assigned value	The reference value
$2 \times s_{pt}$ %	The standard deviation for proficiency assessment (s_{pt}) at the 95 % confidence level
Participant's result	The result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md	Median
SD	Standard deviation
SD%	Standard deviation, %
n (stat)	Number of results in statistical processing

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – questionable ($2 < z < 3$), positive error, the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

q – questionable ($-3 < z < -2$), negative error, the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

Robust analysis

The items of data are sorted into increasing order, $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$.

Initial values for x^* and s^* are calculated as:

$$x^* = \text{median of } x_i \ (i = 1, 2, \dots, p)$$

$$s^* = 1.483 \times \text{median of } |x_i - x^*| \ (i = 1, 2, \dots, p)$$

The mean x^* and s^* are updated as follows:

Calculate $\varphi = 1.5 \times s^*$. A new value is then calculated for each result $x_i \ (i = 1, 2 \dots p)$:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{if } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{if } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{otherwise} \end{cases}$$

The new values of x^* and s^* are calculated from:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process convergences [2].

LIITE 8: Osallistujakohtaiset tulokset

Results of each participant

Participant 1												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.75	38.4	15	36.3	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.45	220	15	213	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	A1K		0.31	9.31	20	9.60	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.04	22.5	20	22.6	22.6	22.5	1.1	4.9	36

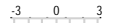


Participant 2												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Na	mg/l	A1N		-0.59	10.8	10	10.5	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		0.16	356	10	359	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		-0.21	46.8	10	46.3	46.8	46.8	0.7	1.4	13
TOC	mg/l	A1T		-0.35	6.20	10	6.09	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		0.24	78.2	20	80.1	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		-0.30	6.04	20	5.86	6.03	6.07	0.65	10.8	13

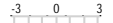


Participant 3												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
SS	mg/l	A1K		0.53	9.31	20	9.80	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.44	22.5	20	23.5	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.55	10.9	20	11.5	11.0	10.8	0.8	7.7	31







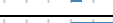


Participant 4												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.88	110	20	100	111	109	11	10.1	27
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.83	38.4	15	36.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		-0.58	64.3	15	61.5	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.42	8.93	15	8.65	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		0.37	6.51	15	6.69	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		0.53	9.31	20	9.80	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		-0.55	10.9	20	10.3	11.0	10.8	0.8	7.7	31

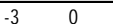














Participant 5												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.27	110	20	113	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		-0.09	11.1	20	11.0	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.31	38.4	15	37.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.33	220	15	215	218	219	10	4.6	37








Participant 6												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.01	110	20	99	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		-1.14	11.1	20	9.8	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.56	38.4	15	40.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.64	220	15	210	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	A1K		-1.41	9.31	20	8.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.67	22.5	20	21.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36

Participant 6												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
TOC	mg/l	A1T		2.32	6.20	10	6.92	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		-0.72	78.2	20	72.6	77.7	78.2	8.4	10.7	12

Participant 7												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
SS	mg/l	A1K		0.31	9.31	20	9.60	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.04	22.5	20	22.4	22.6	22.5	1.1	4.9	36

Participant 8												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.06	8.93	15	8.97	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		0.66	6.51	15	6.83	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		0.48	9.31	20	9.76	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.31	22.5	20	23.2	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.46	10.9	20	11.4	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		2.13	6.20	10	6.86	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		1.24	78.2	20	87.9	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		1.03	6.04	20	6.66	6.03	6.07	0.65	10.8	13

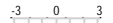






Participant 9												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.03	38.4	15	38.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.30	220	15	215	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.22	64.3	15	65.4	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-1.25	8.93	15	8.09	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-3.46	6.51	15	4.82	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		0.20	10.8	10	10.9	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		0.17	356	10	359	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		0.26	46.8	10	47.4	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		1.11	9.31	20	10.34	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.24	22.5	20	23.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.02	10.9	20	10.9	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		-1.35	6.20	10	5.78	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		0.90	78.2	20	85.2	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		-0.03	6.04	20	6.02	6.03	6.07	0.65	10.8	13










Participant 10												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		1.17	110	20	123	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		0.99	11.1	20	12.2	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-2.76	38.4	15	30.4	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		2.14	220	15	255	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	A1K		-0.55	9.31	20	8.80	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.27	22.5	20	23.1	22.6	22.5	1.1	4.9	36

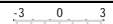



Participant 11												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.73	110	20	118	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		-0.38	5.54	20	5.33	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		1.08	11.1	20	12.3	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		1.14	7.63	20	8.50	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.73	38.4	15	40.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.61	220	15	210	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.04	64.3	15	64.5	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.30	8.93	15	9.13	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		1.25	6.51	15	7.12	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		-1.11	10.8	10	10.2	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		-0.62	356	10	345	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		-0.17	46.8	10	46.4	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		0.96	9.31	20	10.20	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.18	22.5	20	22.9	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.55	10.9	20	11.5	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		-0.32	6.20	10	6.10	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		0.56	78.2	20	82.6	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		-0.02	6.04	20	6.03	6.03	6.07	0.65	10.8	13

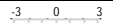















Participant 12												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.05	110	20	111	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		7.69	5.54	20	9.80	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	V3B		4.68	7.63	20	11.20	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-2.05	38.4	15	32.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		-5.45	64.3	15	38.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-4.82	8.93	15	5.70	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-2.07	6.51	15	5.50	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		-1.84	9.31	20	7.60	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		-0.28	10.9	20	10.6	11.0	10.8	0.8	7.7	31

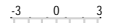





Participant 13												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.46	110	20	115	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		0.47	11.1	20	11.6	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		1.22	7.63	20	8.56	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.83	38.4	15	43.7	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.33	220	15	215	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.90	64.3	15	68.6	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.06	8.93	15	8.97	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-0.35	6.51	15	6.34	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		0.12	9.31	20	9.42	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.53	22.5	20	23.7	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-0.46	10.9	20	10.4	11.0	10.8	0.8	7.7	31

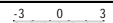


Participant 14												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.66	38.4	15	36.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-1.36	220	15	198	218	219	10	4.6	37
Na	mg/l	A1N		-0.19	10.8	10	10.7	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		0.79	356	10	370	359	356	14	4.0	19
SS	mg/l	A1K		-0.86	9.31	20	8.51	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.44	22.5	20	23.5	22.6	22.5	1.1	4.9	36




Participant 15												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.13	8.93	15	8.84	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		1.50	6.51	15	7.24	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		-0.19	10.8	10	10.7	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		0.34	356	10	362	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		0.00	46.8	10	46.8	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		-0.33	9.31	20	9.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.40	22.5	20	21.6	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-0.83	10.9	20	10.0	11.0	10.8	0.8	7.7	31

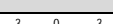






Participant 16												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.54	38.4	15	36.9	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.64	220	15	231	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	P2K		5.56	22.5	20	35.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36

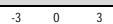






Participant 17												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.91	110	20	120	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		-0.43	5.54	20	5.30	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		0.09	11.1	20	11.2	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		0.35	7.63	20	7.90	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.14	38.4	15	38.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.00	220	15	220	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		-0.17	64.3	15	63.5	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.04	8.93	15	8.90	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-0.02	6.51	15	6.50	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		-0.12	9.31	20	9.20	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.22	22.5	20	23.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-0.83	10.9	20	10.0	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		1.61	6.20	10	6.70	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		-0.79	78.2	20	72.0	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		0.93	6.04	20	6.60	6.03	6.07	0.65	10.8	13

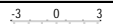









Participant 18												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		38.30	8.93	15	34.58	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		36.74	6.51	15	24.45	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		-1.62	9.31	20	7.80	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.58	22.5	20	21.2	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-2.06	10.9	20	8.7	11.0	10.8	0.8	7.7	31

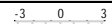



Participant 19												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	P2C		0.09	220	15	222	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	P2K		-0.67	22.5	20	21.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36

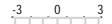






Participant 20												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
TOC	mg/l	A1T		0.03	6.20	10	6.21	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		9.18	78.2	20	150.0	77.7	78.2	8.4	10.7	12





Participant 21												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Na	mg/l	A1N		0.19	10.8	10	10.9	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		-0.51	356	10	347	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		0.13	46.8	10	47.1	46.8	46.8	0.7	1.4	13
TOC	mg/l	A1T		-0.97	6.20	10	5.90	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		1.19	78.2	20	87.5	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		0.08	6.04	20	6.09	6.03	6.07	0.65	10.8	13














Participant 22												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		1.00	110	20	121	111	109	11	10.1	27
	mg/l	V3B		-0.20	7.63	20	7.48	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.98	38.4	15	41.2	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		0.95	64.3	15	68.9	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		1.17	9.31	20	10.40	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		-0.92	10.9	20	9.9	11.0	10.8	0.8	7.7	31












Participant 23												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.98	110	20	99	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		-0.42	11.1	20	10.6	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		-1.35	7.63	20	6.60	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.02	38.4	15	38.4	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.24	220	15	216	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.05	64.3	15	64.6	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		-0.02	9.31	20	9.29	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.05	22.5	20	22.6	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-1.92	10.9	20	8.8	11.0	10.8	0.8	7.7	31

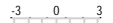














Participant 24												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	P2C		-0.39	220	15	214	218	219	10	4.6	37
Na	mg/l	P2N		0.45	356	10	364	359	356	14	4.0	19
SS	mg/l	P2K		-0.17	22.5	20	22.1	22.6	22.5	1.1	4.9	36








Participant 25												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.56	38.4	15	40.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.30	220	15	225	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.56	64.3	15	67.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		-0.33	9.31	20	9.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.22	22.5	20	22.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.09	10.9	20	11.0	11.0	10.8	0.8	7.7	31




















Participant 26												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	V3B		0.35	7.63	20	7.90	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	V3C		-0.44	64.3	15	62.2	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	V3K		0.17	10.9	20	11.1	11.0	10.8	0.8	7.7	31

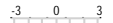



Participant 27												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-2.15	110	20	86	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		16.71	5.54	20	14.80	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		-1.67	11.1	20	9.3	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		-5.48	7.63	20	3.45	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		2.29	38.4	15	45.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.97	220	15	236	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		3.26	64.3	15	80.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.52	8.93	15	9.28	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		1.25	6.51	15	7.12	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		-0.33	9.31	20	9.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.36	22.5	20	21.7	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-0.73	10.9	20	10.1	11.0	10.8	0.8	7.7	31





Participant 28												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.55	110	20	116	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		0.83	5.54	20	6.00	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		3.51	11.1	20	15.0	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		-0.83	7.63	20	7.00	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.56	38.4	15	40.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.85	220	15	234	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.56	64.3	15	67.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		-0.33	9.31	20	9.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-5.11	22.5	20	11.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-0.83	10.9	20	10.0	11.0	10.8	0.8	7.7	31

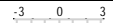




Participant 29												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.12	38.4	15	38.1	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.73	220	15	208	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.16	64.3	15	65.1	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.16	8.93	15	9.04	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		0.33	6.51	15	6.67	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		1.26	10.8	10	11.5	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		1.10	356	10	376	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		0.33	46.8	10	47.6	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		1.60	9.31	20	10.80	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.84	22.5	20	20.6	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.49	10.9	20	11.4	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		0.16	6.20	10	6.25	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		-0.47	78.2	20	74.5	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		-0.10	6.04	20	5.98	6.03	6.07	0.65	10.8	13

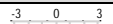






Participant 30												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		1.32	110	20	125	111	109	11	10.1	27
	mg/l	V3B		0.21	7.63	20	7.79	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.96	38.4	15	44.1	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		0.76	64.3	15	68.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		1.06	9.31	20	10.30	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		0.64	10.9	20	11.6	11.0	10.8	0.8	7.7	31

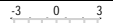









Participant 31												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.36	110	20	114	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		-0.32	5.54	20	5.36	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		0.09	11.1	20	11.2	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		0.68	7.63	20	8.15	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.94	38.4	15	41.1	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.27	220	15	225	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.02	64.3	15	64.4	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.34	8.93	15	9.16	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		1.93	6.51	15	7.45	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		-1.30	10.8	10	10.1	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		-1.24	356	10	334	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		-0.51	46.8	10	45.6	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		0.35	9.31	20	9.64	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.09	22.5	20	22.3	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.46	10.9	20	11.4	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		-0.77	6.20	10	5.96	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		-1.60	78.2	20	65.7	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		-1.03	6.04	20	5.42	6.03	6.07	0.65	10.8	13

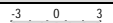







Participant 32												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
SS	mg/l	A1K		0.96	9.31	20	10.20	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.22	22.5	20	23.0	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.55	10.9	20	11.5	11.0	10.8	0.8	7.7	31

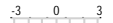








Participant 33												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
TOC	mg/l	A1T		-2.48	6.20	10	5.43	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		-0.37	78.2	20	75.3	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		-1.52	6.04	20	5.12	6.03	6.07	0.65	10.8	13

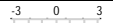






Participant 34												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.07	110	20	109	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		-0.36	11.1	20	10.7	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.24	38.4	15	37.7	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.36	220	15	214	218	219	10	4.6	37




















Participant 35												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-2.06	110	20	87	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		-0.72	11.1	20	10.3	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.60	38.4	15	33.8	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.85	220	15	234	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	A1K		-1.41	9.31	20	8.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.00	22.5	20	22.5	22.6	22.5	1.1	4.9	36

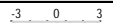

Participant 36												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.27	110	20	113	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		8.95	5.54	20	10.50	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	V3B		-2.56	7.63	20	5.68	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.14	38.4	15	38.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		-0.79	64.3	15	60.5	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.58	8.93	15	8.54	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-1.84	6.51	15	5.61	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		0.74	9.31	20	10.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		0.46	10.9	20	11.4	11.0	10.8	0.8	7.7	31

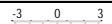






Participant 37												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.27	110	20	113	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		0.00	5.54	20	5.54	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		-1.62	11.1	20	9.3	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		-1.35	7.63	20	6.60	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.56	38.4	15	40.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.48	220	15	228	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.15	64.3	15	65.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28

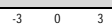








Participant 37												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.49	8.93	15	8.60	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-1.52	6.51	15	5.77	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		-0.37	10.8	10	10.6	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		0.06	356	10	357	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		0.00	46.8	10	46.8	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		-2.70	9.31	20	6.80	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.13	22.5	20	22.8	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.64	10.9	20	11.6	11.0	10.8	0.8	7.7	31

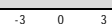



Participant 38												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		1.46	110	20	126	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		3.49	11.1	20	15.0	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.66	38.4	15	36.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		1.00	220	15	237	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	A1K		-0.55	9.31	20	8.80	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.27	22.5	20	23.1	22.6	22.5	1.1	4.9	36

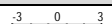









Participant 39												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.41	110	20	94	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		-0.88	5.54	20	5.05	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		-0.73	11.1	20	10.3	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		-0.69	7.63	20	7.10	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.18	38.4	15	35.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.12	220	15	218	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		-0.37	64.3	15	62.5	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.15	8.93	15	8.83	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-0.94	6.51	15	6.05	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		-0.74	10.8	10	10.4	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		0.62	356	10	367	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		0.26	46.8	10	47.4	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		0.74	9.31	20	10.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.09	22.5	20	22.3	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		1.28	10.9	20	12.3	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		0.68	6.20	10	6.41	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		1.42	78.2	20	89.3	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		2.37	6.04	20	7.47	6.03	6.07	0.65	10.8	13






Participant 40												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		42.15	8.93	15	37.16	8.97	8.92	0.43	4.8	18

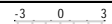




Participant 41												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.09	38.4	15	38.7	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.03	220	15	220	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.67	64.3	15	67.6	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		-0.98	9.31	20	8.40	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.44	22.5	20	23.5	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.46	10.9	20	11.4	11.0	10.8	0.8	7.7	31

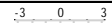


Participant 42												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.24	110	20	107	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		4.41	11.1	20	16.0	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.08	38.4	15	41.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.27	220	15	225	218	219	10	4.6	37
Na	mg/l	A1N		-0.19	10.8	10	10.7	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		-1.18	356	10	335	359	356	14	4.0	19
SS	mg/l	A1K		-1.19	9.31	20	8.20	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.49	22.5	20	21.4	22.6	22.5	1.1	4.9	36

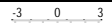




Participant 43												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Na	mg/l	A1N		-0.19	10.8	10	10.7	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		-0.39	356	10	349	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		0.51	46.8	10	48.0	46.8	46.8	0.7	1.4	13

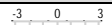















Participant 44												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		6.09	110	20	177	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		-0.07	5.54	20	5.50	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	V3B		0.62	7.63	20	8.10	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	V3C		0.41	64.3	15	66.3	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	V3C		0.08	6.51	15	6.55	6.56	6.51	0.56	8.7	18
SS	mg/l	A1K		0.63	9.31	20	9.90	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		4.68	10.9	20	16.0	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		-0.81	6.20	10	5.95	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	V3T		-1.64	6.04	20	5.05	6.03	6.07	0.65	10.8	13

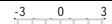


Participant 45												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.73	38.4	15	36.3	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		-0.93	64.3	15	59.8	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		0.09	9.31	20	9.39	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		-0.09	10.9	20	10.8	11.0	10.8	0.8	7.7	31

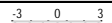






Participant 46												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.64	110	20	103	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		-0.99	11.1	20	10.0	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.88	38.4	15	33.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-1.79	220	15	191	218	219	10	4.6	37

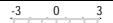

















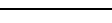
Participant 47												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	P2C		-0.24	220	15	216	218	219	10	4.6	37
SS	mg/l	P2K		-0.98	22.5	20	20.3	22.6	22.5	1.1	4.9	36













Participant 48												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-2.10	38.4	15	32.4	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		-1.37	64.3	15	57.7	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		-0.12	9.31	20	9.20	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		0.09	10.9	20	11.0	11.0	10.8	0.8	7.7	31










Participant 49												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.00	110	20	110	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		0.94	5.54	20	6.06	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		1.62	11.1	20	12.9	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		1.25	7.63	20	8.58	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.38	38.4	15	39.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.15	220	15	218	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		-0.68	64.3	15	61.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-1.28	8.93	15	8.07	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-1.11	6.51	15	5.97	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		-0.56	10.8	10	10.5	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		-0.06	356	10	355	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		-0.21	46.8	10	46.3	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		-0.01	9.31	20	9.30	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.40	22.5	20	23.4	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		0.46	10.9	20	11.4	11.0	10.8	0.8	7.7	31

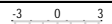






Participant 50												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.56	38.4	15	40.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.58	220	15	230	218	219	10	4.6	37

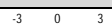






Participant 51												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	V3B		-1.22	7.63	20	6.70	7.90	7.59	0.85	11.2	17
Na	mg/l	A1N		-0.28	10.8	10	10.7	10.7	10.6	0.2	2.1	16
SS	mg/l	A1K		0.74	9.31	20	10.00	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		0.64	10.9	20	11.6	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		-0.48	6.20	10	6.05	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	V3T		0.50	6.04	20	6.34	6.03	6.07	0.65	10.8	13




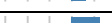

Participant 52												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.03	110	20	110	111	109	11	10.1	27
	mg/l	N4B		0.40	5.54	20	5.76	5.49	5.54	0.32	5.7	10
	mg/l	P2B		-0.33	11.1	20	10.7	11.0	11.0	1.1	9.5	21
	mg/l	V3B		0.37	7.63	20	7.91	7.90	7.59	0.85	11.2	17
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.01	38.4	15	35.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		0.24	220	15	224	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		-0.58	64.3	15	61.5	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.20	8.93	15	9.06	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		-0.43	6.51	15	6.30	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		-0.14	10.8	10	10.7	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		-1.44	356	10	330	359	356	14	4.0	19
	mg/l	V3N		-0.12	46.8	10	46.5	46.8	46.8	0.7	1.4	13
SS	mg/l	A1K		-0.23	9.31	20	9.10	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.13	22.5	20	22.8	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-5.14	10.9	20	5.3	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		0.52	6.20	10	6.36	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	P2T		-9.21	78.2	20	6.2	77.7	78.2	8.4	10.7	12
	mg/l	V3T		107.22	6.04	20	70.80	6.03	6.07	0.65	10.8	13

Participant 53												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		0.91	110	20	120	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		0.36	11.1	20	11.5	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.73	38.4	15	40.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.33	220	15	215	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		-0.27	64.3	15	63.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		1.40	8.93	15	9.87	8.97	8.92	0.43	4.8	18
	mg/l	V3C		0.70	6.51	15	6.85	6.56	6.51	0.56	8.7	18
Na	mg/l	A1N		0.00	10.8	10	10.8	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		1.52	356	10	383	359	356	14	4.0	19
SS	mg/l	A1K		-1.94	9.31	20	7.50	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		0.00	22.5	20	22.5	22.6	22.5	1.1	4.9	36

Participant 54												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.27	110	20	96	111	109	11	10.1	27
	mg/l	P2B		1.53	11.1	20	12.8	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.06	38.4	15	41.5	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.24	220	15	216	218	219	10	4.6	37
Na	mg/l	A1N		-0.37	10.8	10	10.6	10.7	10.6	0.2	2.1	16
	mg/l	P2N		0.39	356	10	363	359	356	14	4.0	19
SS	mg/l	A1K		-0.74	9.31	20	8.62	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		1.07	22.5	20	24.9	22.6	22.5	1.1	4.9	36

Participant 55												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.26	38.4	15	39.2	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.09	220	15	219	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		0.07	64.3	15	64.7	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		0.31	9.31	20	9.60	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	P2K		-0.13	22.5	20	22.2	22.6	22.5	1.1	4.9	36
	mg/l	V3K		-0.83	10.9	20	10.0	11.0	10.8	0.8	7.7	31

Participant 56												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.07	38.4	15	38.6	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	V3C		-0.21	64.3	15	63.3	64.5	64.3	2.9	4.6	28
SS	mg/l	A1K		0.31	9.31	20	9.60	9.39	9.26	0.91	9.8	43
	mg/l	V3K		0.28	10.9	20	11.2	11.0	10.8	0.8	7.7	31
TOC	mg/l	A1T		-0.13	6.20	10	6.16	6.10	6.18	0.38	6.2	17
	mg/l	V3T		0.38	6.04	20	6.27	6.03	6.07	0.65	10.8	13

Participant 57													
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
COD _{Cr}	mg/l	P2C		-0.27	220	15	216	218	219	10	4.6	37	
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.67	8.93	15	9.38	8.97	8.92	0.43	4.8	18	
SS	mg/l	A1K		1.28	9.31	20	10.50	9.39	9.26	0.91	9.8	43	
	mg/l	P2K		0.89	22.5	20	24.5	22.6	22.5	1.1	4.9	36	

Participant 58													
Measurand	Unit	Sample	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>										

Participant 59												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
BOD ₇	mg/l	P2B		-0.09	11.1	20	11.0	11.0	11.0	1.1	9.5	21
COD _{Cr}	mg/l	P2C		2.58	220	15	263	218	219	10	4.6	37
Na	mg/l	P2N		0.45	356	10	364	359	356	14	4.0	19
SS	mg/l	P2K		-1.02	22.5	20	20.2	22.6	22.5	1.1	4.9	36

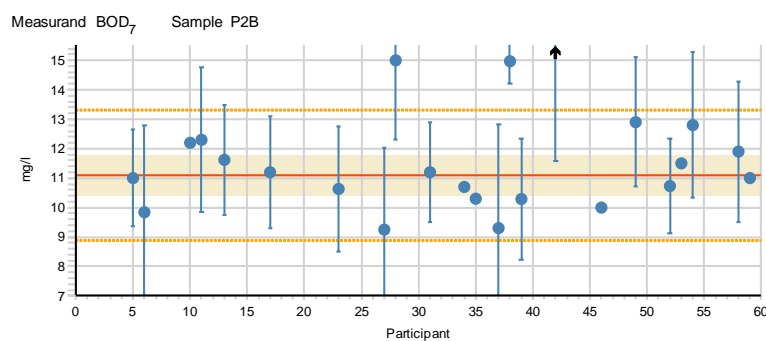
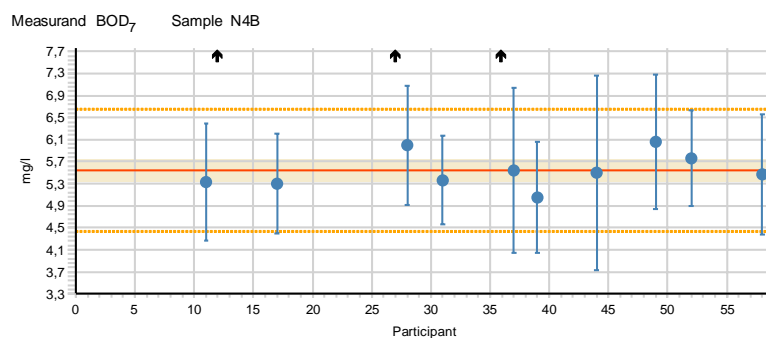
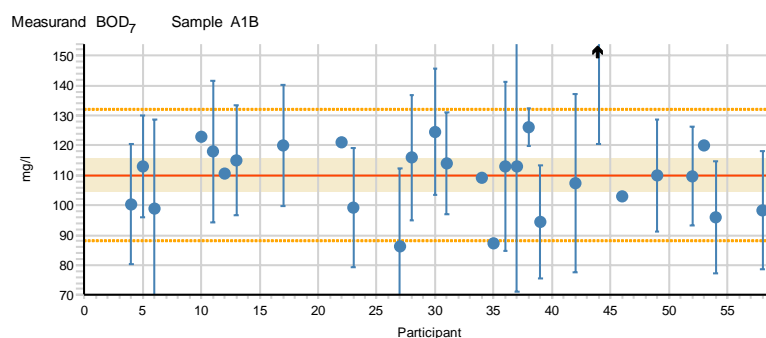
Participant 60												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-5.69	38.4	15	22.0	38.5	38.3	3.3	8.5	39
	mg/l	P2C		-0.76	220	15	208	218	219	10	4.6	37
	mg/l	V3C		-3.17	64.3	15	49.0	64.5	64.3	2.9	4.6	28

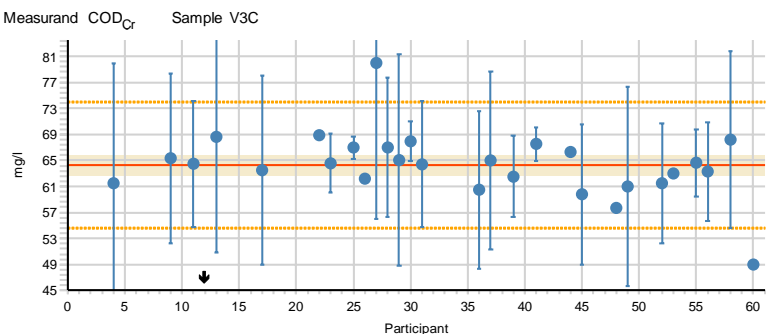
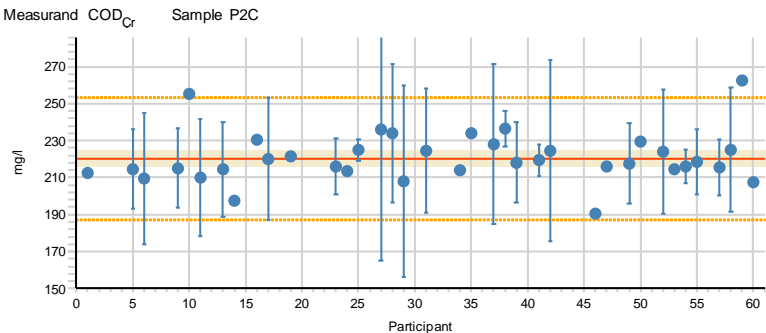
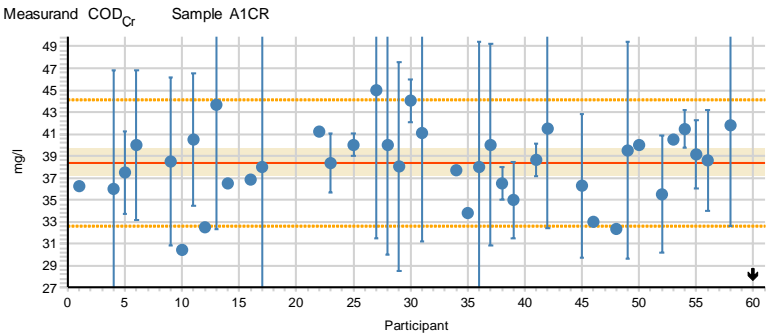
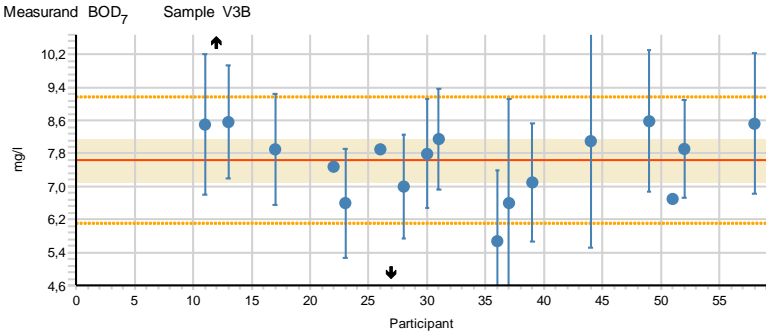
LIITE 9: Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet

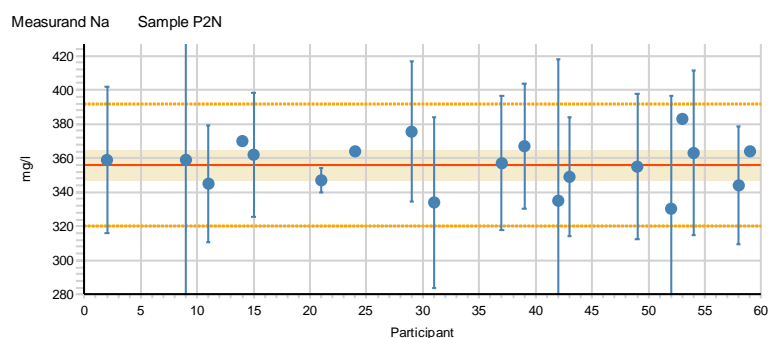
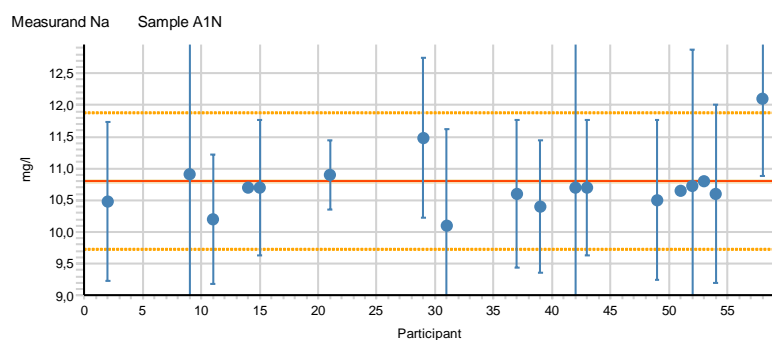
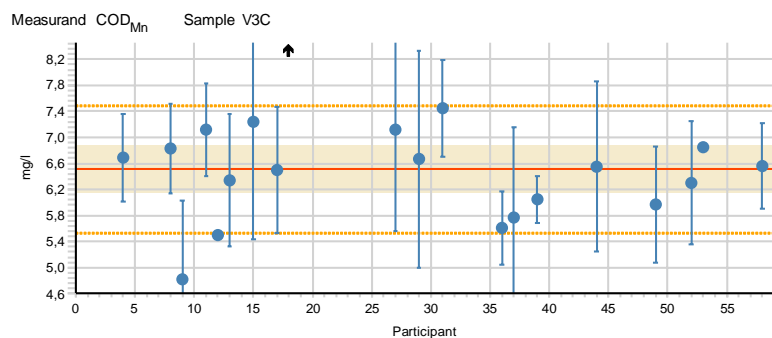
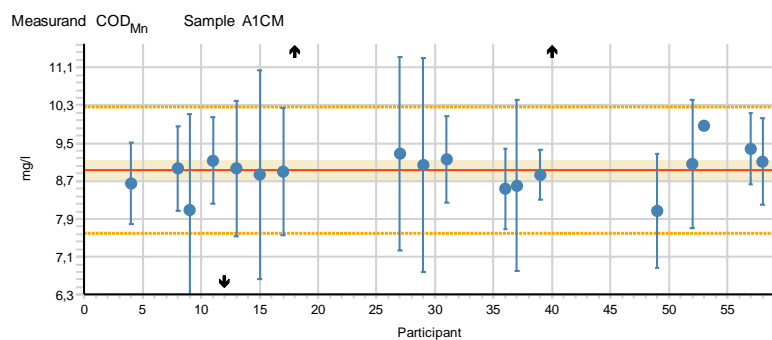
Results and their uncertainty estimates

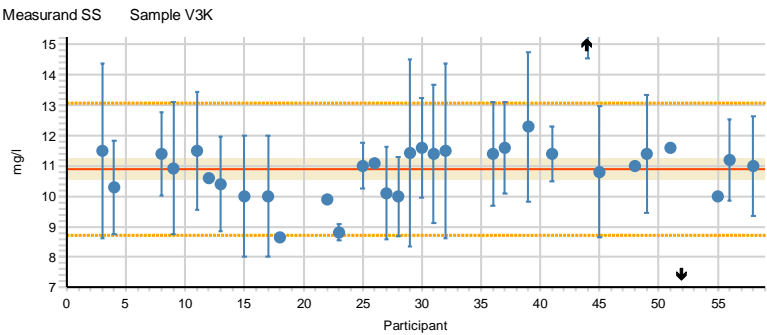
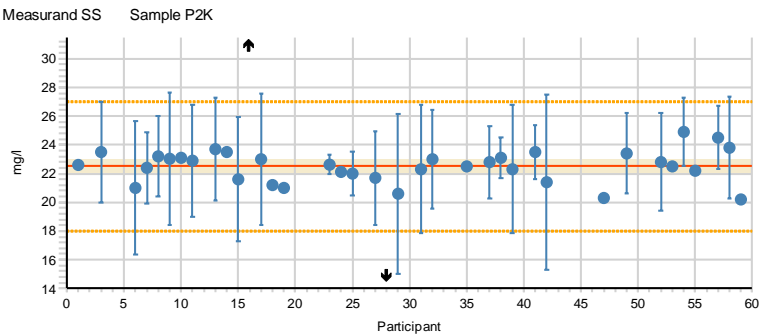
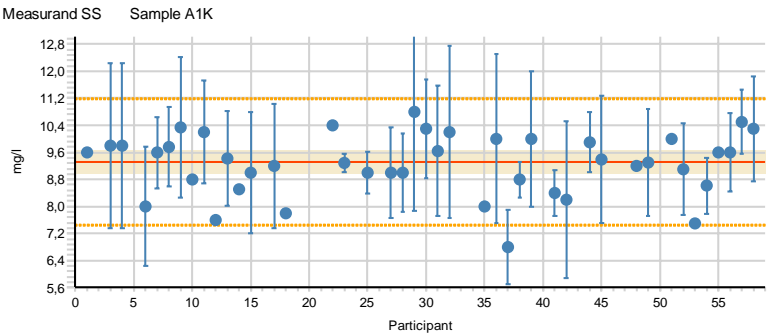
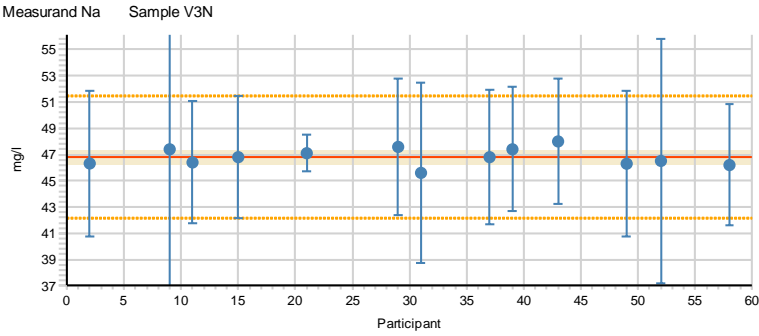
Kuvissa / In figures:

- Katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- The dashed lines describe the standard deviation for the proficiency assessment, red solid line shows the assigned value, shaded area describes the expanded measurement uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.

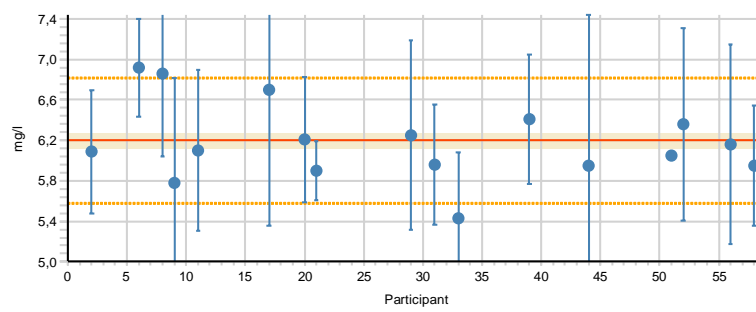




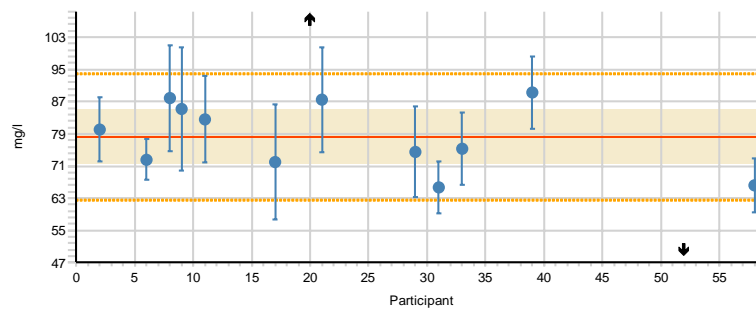




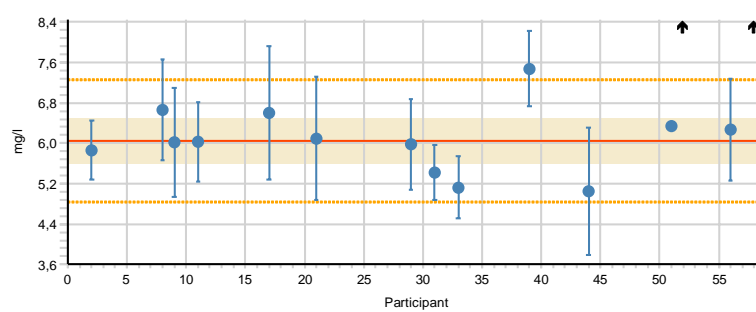
Measurand TOC Sample A1T



Measurand TOC Sample P2T



Measurand TOC Sample V3T



LIITE 10: Yhteenveto z-arvoista

Summary of the z scores

Measurand	Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	%
BOD ₇	A1B	.	.	.	S	S	S	.	.	.	S	S	S	S	.	.	.	S	S	S	89.3
	N4B	S	U	S	76.9
	P2B	S	S	.	.	.	S	S	.	S	.	.	.	S	S	87.0
	V3B	S	U	S	.	.	.	S	S	S	84.2
COD _{Cr}	A1CR	S	.	.	S	S	S	.	.	S	q	S	q	S	S	.	S	S	S	S	87.5
	P2C	S	.	.	.	S	S	.	.	S	Q	S	.	S	S	.	S	S	.	S	.	.	.	S	94.6
	V3C	.	.	.	S	S	.	S	u	S	.	.	.	S	S	S	89.7
COD _{Mn}	A1CM	.	.	.	S	.	.	.	S	S	.	S	u	S	.	S	.	S	U	85.7
	V3C	.	.	.	S	.	.	.	S	u	.	S	q	S	.	S	.	S	U	85.0
Na	A1N	.	S	S	.	S	.	.	S	S	S	.	.	94.4
	P2N	.	S	S	.	S	.	.	S	S	S	.	.	100
	V3N	.	S	S	.	S	.	.	.	S	S	.	.	100
SS	A1K	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	S	97.7
	P2K	S	.	S	.	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	U	S	S	S	.	.	.	S	94.7
	V3K	.	.	S	S	.	.	.	S	S	.	S	S	S	.	S	.	S	q	.	.	.	S	S	90.9
TOC	A1T	.	S	.	.	.	Q	.	Q	S	.	S	S	.	.	S	S	.	.	82.4
	P2T	.	S	.	.	.	S	.	S	S	.	S	S	.	.	U	S	.	.	85.7
	V3T	.	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	.	.	80.0
% accredited		100	100	100	100	100	88	100	88	93	67	100	33	100	100	100	67	100	40	100	50	100	100	100	
			6	3	5		8		8	3		18				2		13							

Measurand	Sample	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	%
BOD ₇	A1B	.	.	.	q	S	.	S	S	.	.	S	q	S	S	S	S	.	.	S	.	U	.	S	89.3
	N4B	.	.	.	U	S	.	.	S	U	S	.	S	S	.	.	76.9
	P2B	.	.	.	S	U	.	.	S	.	.	S	S	.	S	U	S	.	.	U	.	.	.	S	87.0
	V3B	.	.	S	u	S	.	S	S	q	S	.	S	S	.	.	84.2
COD _{Cr}	A1CR	.	S	.	Q	S	S	S	S	.	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	.	.	S	S	87.5
	P2C	S	S	.	S	S	S	.	S	.	.	S	S	.	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	94.6
	V3C	.	S	S	U	S	S	S	S	S	S	.	S	.	S	.	.	S	S	.	89.7
COD _{Mn}	A1CM	.	.	.	S	.	S	.	S	S	S	.	S	U	85.7
	V3C	.	.	.	S	.	S	.	S	S	S	.	S	S	.	.	85.0
Na	A1N	S	.	S	S	.	S	.	.	S	S	.	.	.	94.4
	P2N	S	S	.	S	S	.	S	.	.	S	S	.	.	.	100
	V3N	S	.	S	S	.	S	.	.	.	S	.	.	.	100
SS	A1K	.	S	.	S	S	S	S	S	S	.	.	S	S	q	S	S	.	S	S	.	S	S	.	97.7
	P2K	S	S	.	S	u	S	.	S	S	.	.	S	.	S	S	S	.	S	S	94.7
	V3K	.	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	.	S	S	.	S	.	S	.	.	U	S	.	90.9
TOC	A1T	S	.	S	.	q	S	S	.	.	82.4
	P2T	S	.	S	.	S	S	85.7
	V3T	S	.	S	.	S	Q	S	.	.	80.0
% accredited		100	100	100	58	80	100	100	100	100	67	100	83	78	93	83	94	0	100	88	100	78	100	100	
					9	7	11			18		3		9	15		18				3	8			

Measurand	Sample	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	%
BOD ₇	A1B	.	.	S	.	.	S	S	S	.	.	.	S	.	.	89.3
	N4B	.	.	S	.	.	S	S	.	.	76.9
	P2B	.	.	S	.	.	S	S	S	.	.	.	S	S	.	87.0
	V3B	.	.	S	.	S	S	S	.	.	84.2
COD _{Cr}	A1CR	.	<i>q</i>	S	S	.	S	S	S	S	S	.	S	.	<i>u</i>	87.5
	P2C	<i>S</i>	.	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	<i>Q</i>	<i>S</i>	94.6
	V3C	.	<i>S</i>	S	.	.	S	S	.	S	S	.	S	.	<i>u</i>	89.7
COD _{Mn}	A1CM	.	.	S	.	.	S	S	.	.	.	S	S	.	.	85.7
	V3C	.	.	S	.	.	S	S	S	.	.	85.0
Na	A1N	.	.	S	.	S	S	S	S	.	.	.	<i>Q</i>	.	.	94.4
	P2N	.	.	S	.	.	S	S	S	.	.	.	S	S	.	100
	V3N	.	.	S	.	.	S	S	.	.	100
SS	A1K	.	<i>S</i>	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	97.7
	P2K	<i>S</i>	.	S	.	.	S	S	S	S	.	S	S	<i>S</i>	.	94.7
	V3K	.	<i>S</i>	S	.	S	<i>u</i>	.	.	S	S	.	S	.	.	90.9
TOC	A1T	S	S	.	.	.	S	.	S	.	.	82.4
	P2T	<i>u</i>	S	.	.	85.7
	V3T	S	<i>U</i>	.	.	.	S	.	<i>U</i>	.	.	80.0
%		100	75	100	100	100	83	100	100	100	100	100	89	75	33	
accredited							12						3	18		

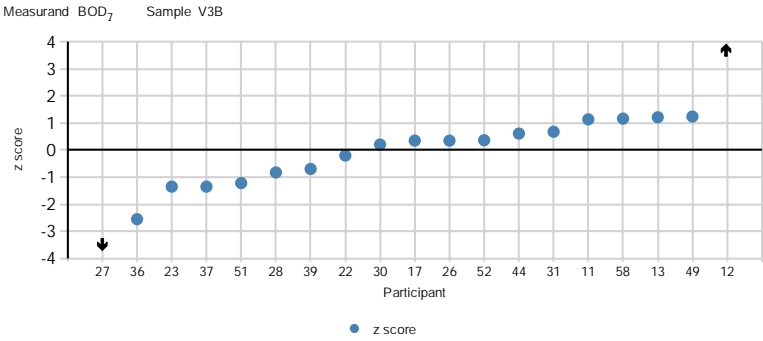
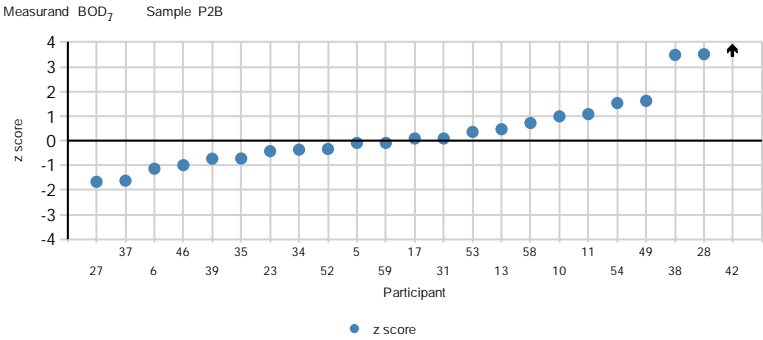
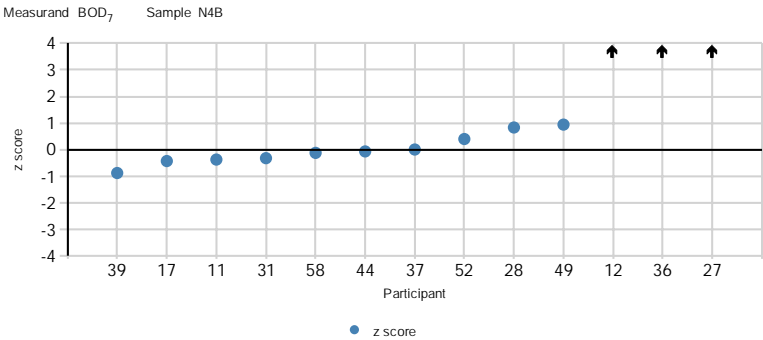
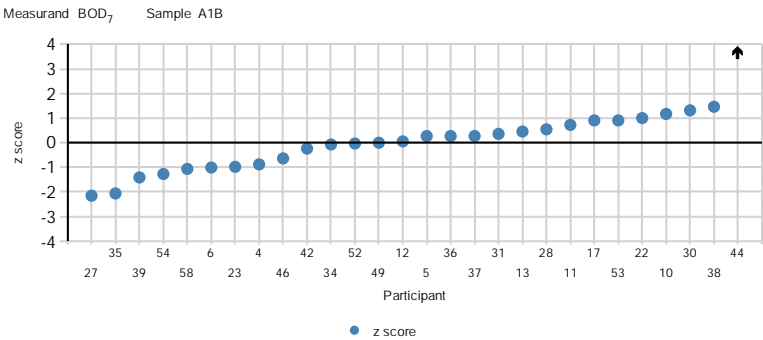
S - hyväksytty ($-2 \leq z \leq 2$), **Q** - kyseenalainen ($2 < z < 3$), **q** - kyseenalainen ($-3 < z < -2$),
U - hylätty ($z \geq 3$), **u** - hylätty ($z \leq -3$)
lihavoitu - akkreditoitu, **kursiivi** - akkreditoimaton, normaali - muu
% - hyväksytyjen tulosten prosenttiosuus

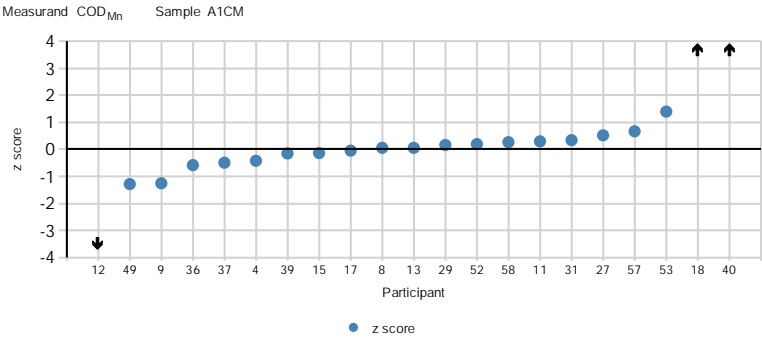
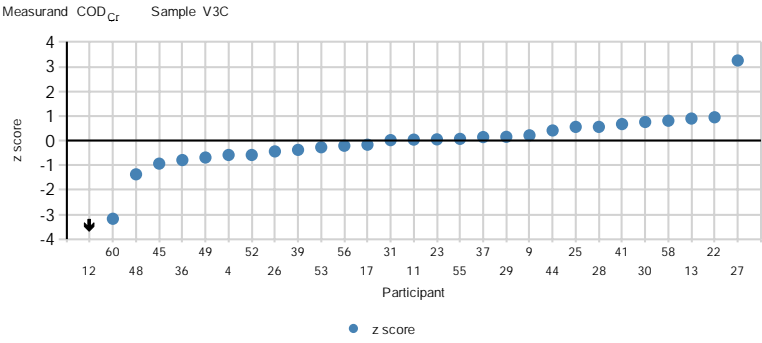
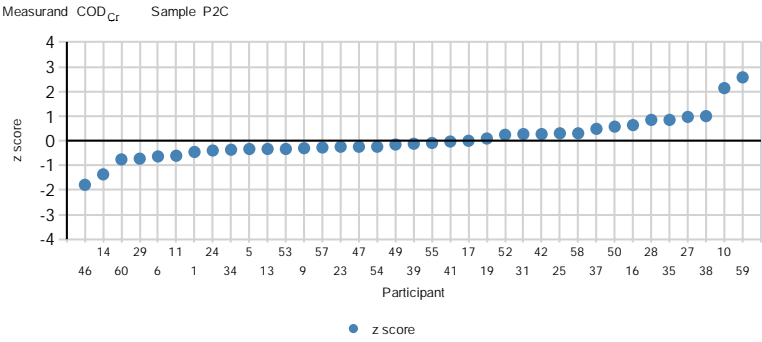
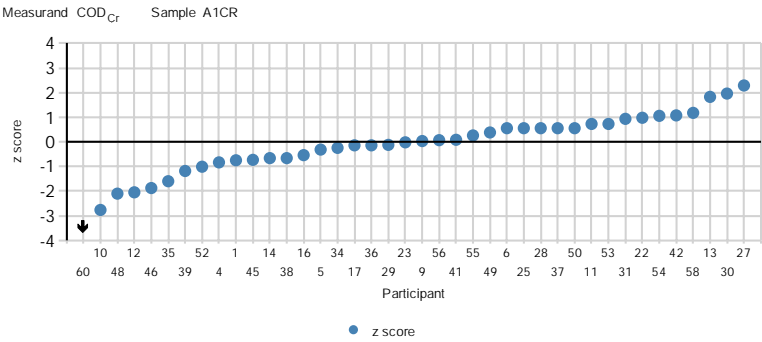
Hyväksytyt kaikista, %: 90 akkreditoiduista, %: 91 akkreditoimattomista, %: 90

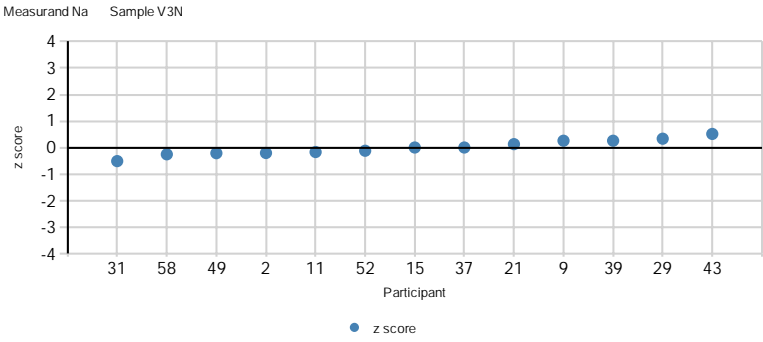
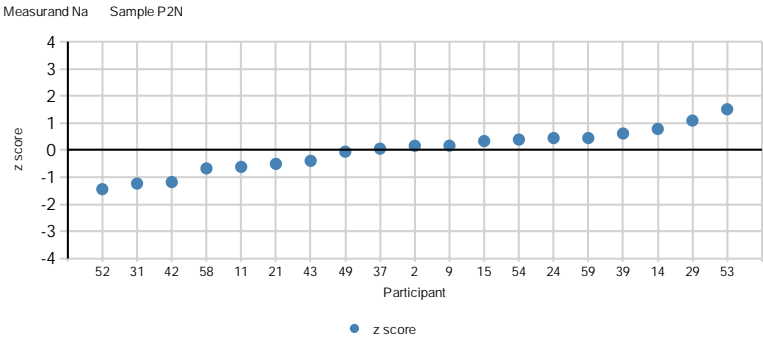
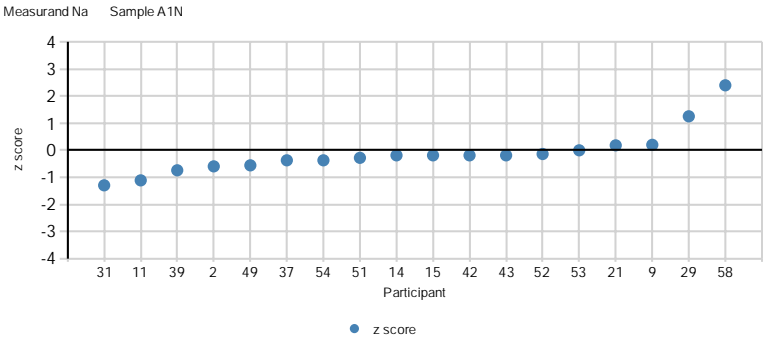
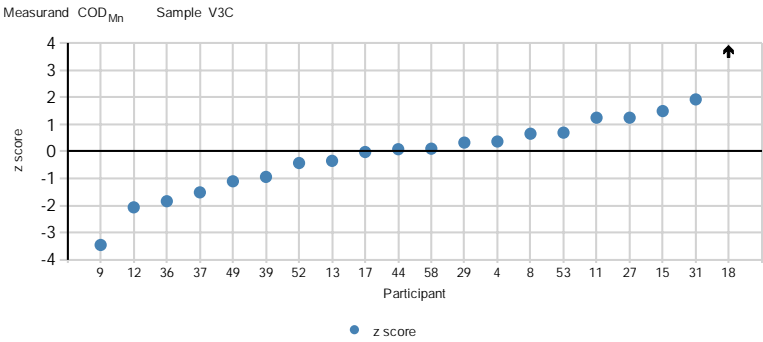
S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), *Q* - questionable ($2 < z < 3$), *q* - questionable ($-3 < z < -2$),
U - unsatisfactory ($z \geq 3$), and *u* - unsatisfactory ($z \leq -3$), respectively
bold - accredited, *italics* - non-accredited, normal - other
% - percentage of satisfactory results

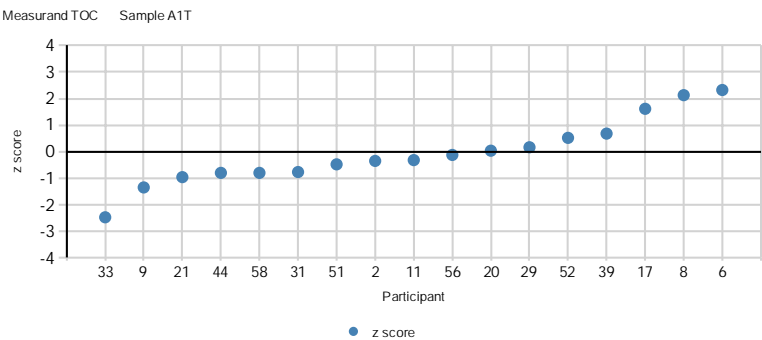
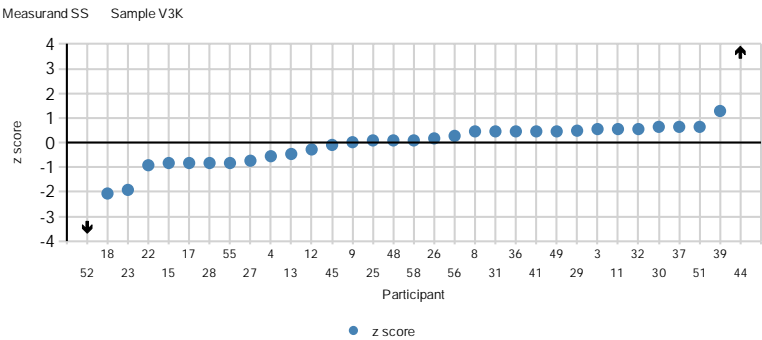
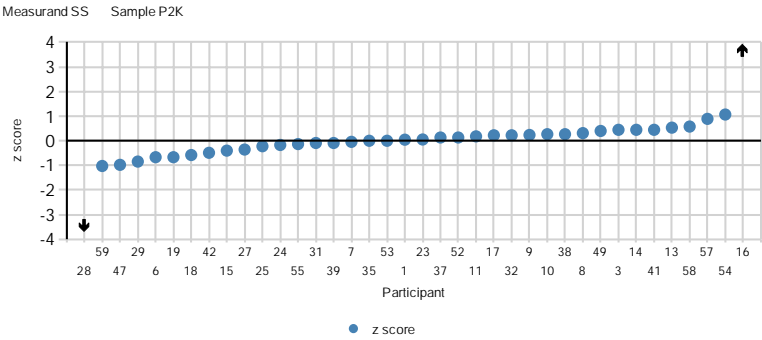
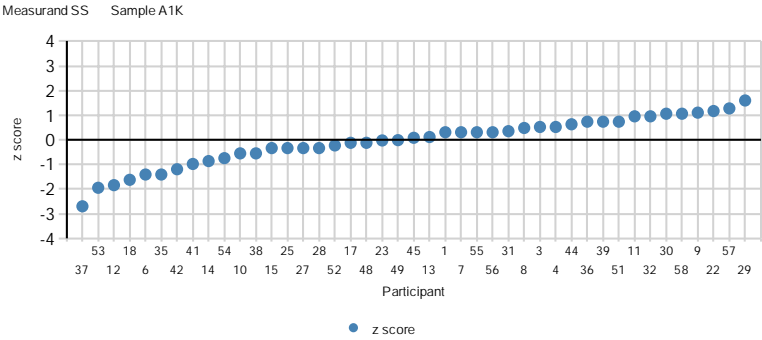
Totally satisfactory, % in all: 90 % in accredited: 91 % in non-accredited: 90

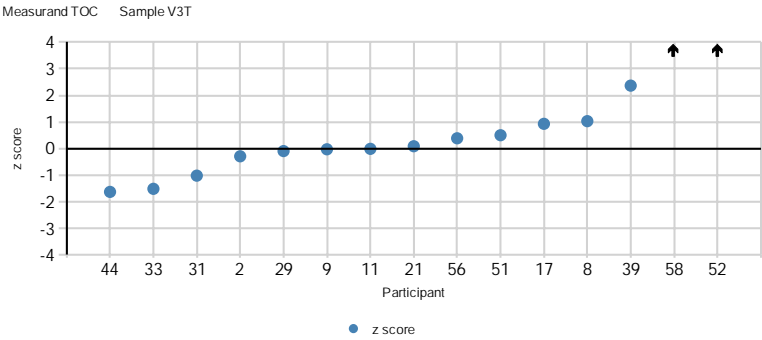
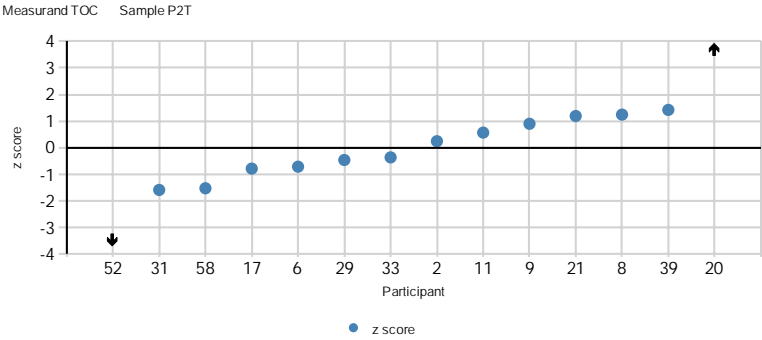
LIITE 11: z-arvot suuruusjärjestyksessä
z scores in ascending order









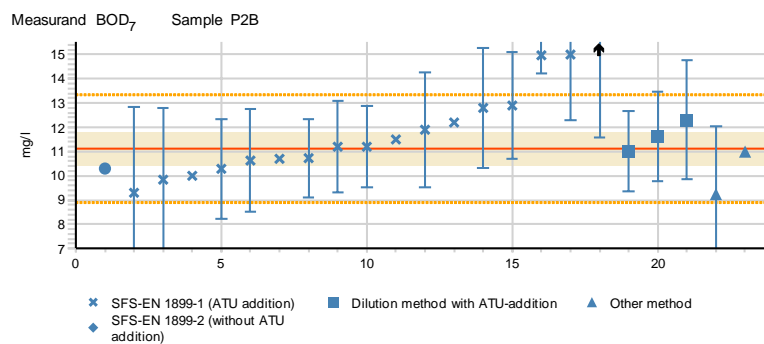
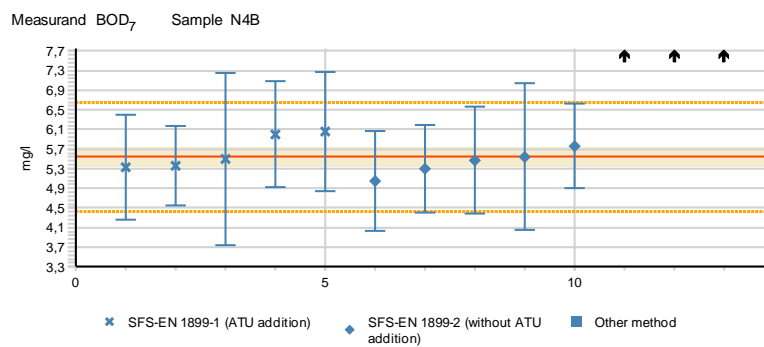
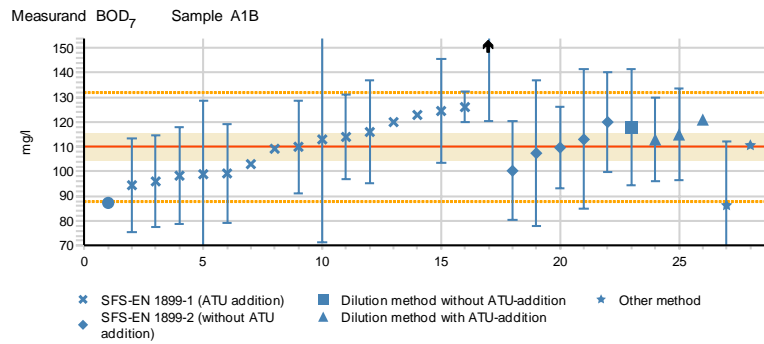


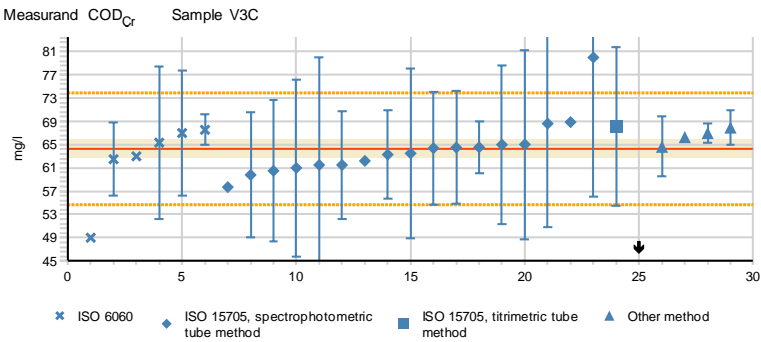
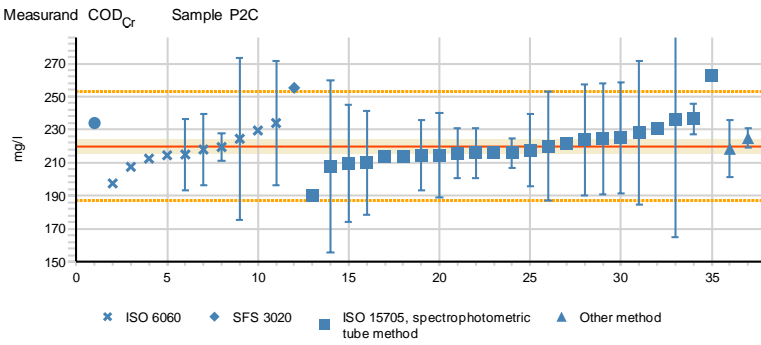
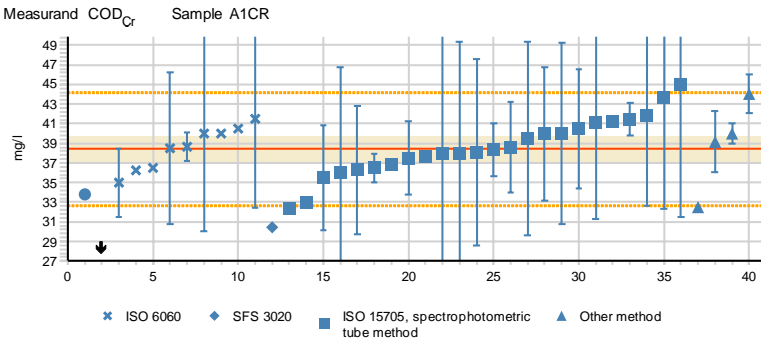
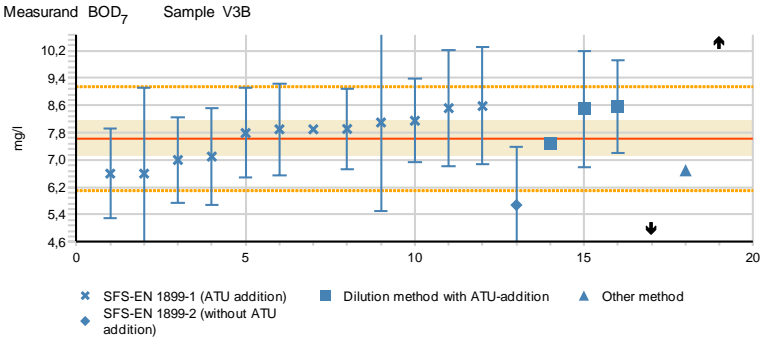
LIITE 12: Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset

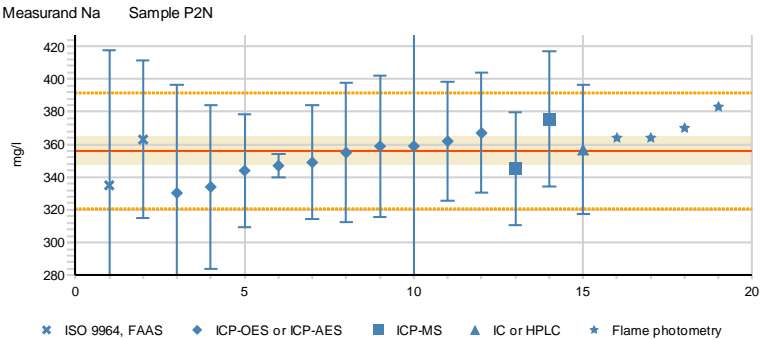
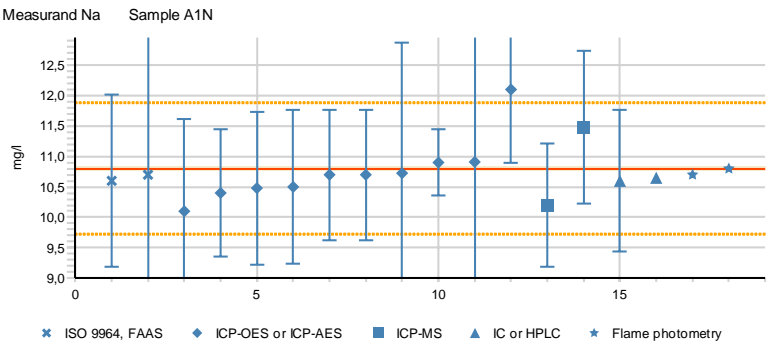
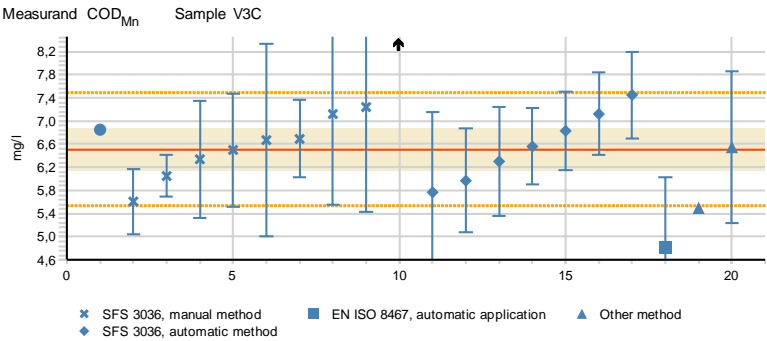
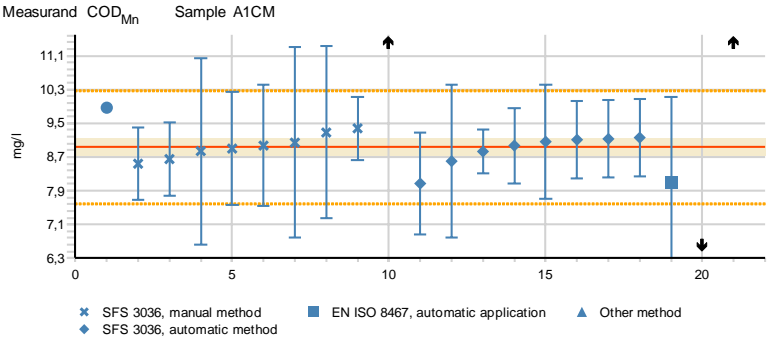
Results grouped according to the methods

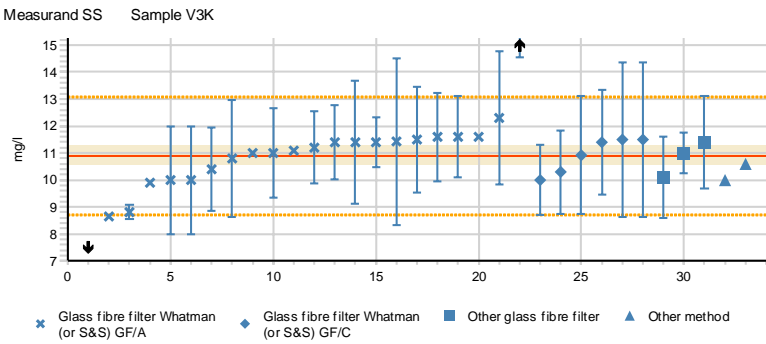
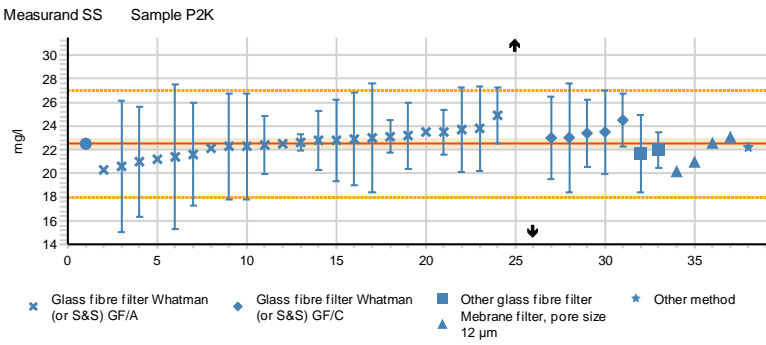
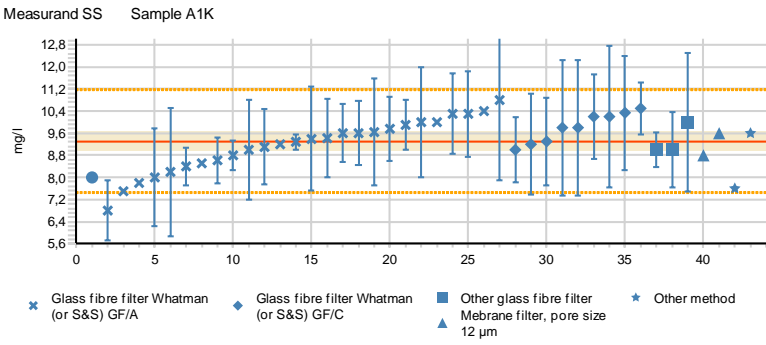
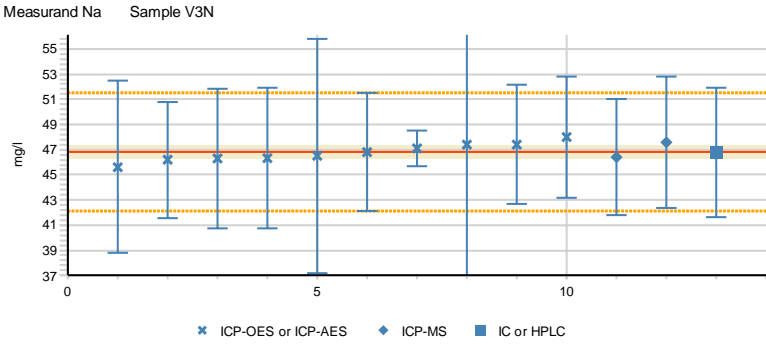
Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9.

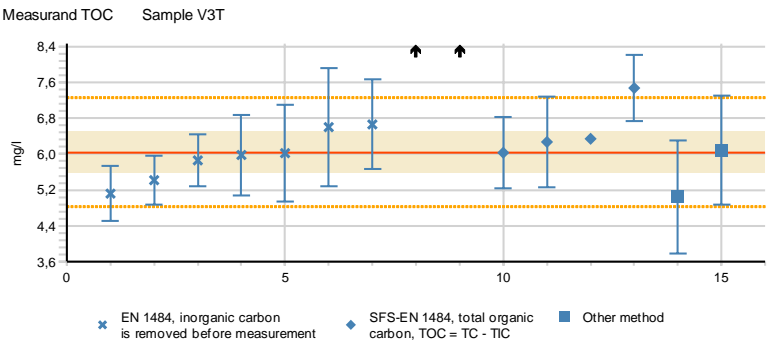
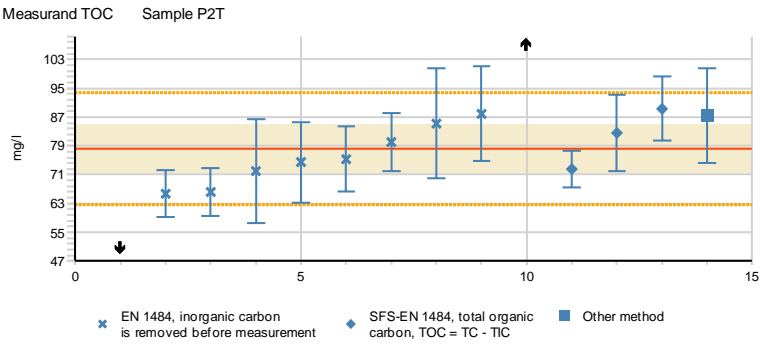
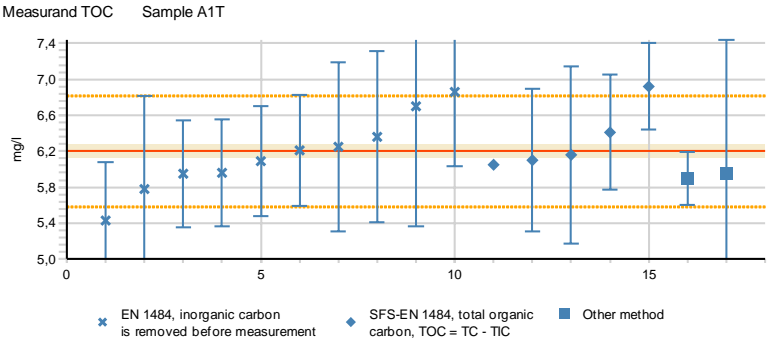
The explanations for the figures are described in the Appendix 9.









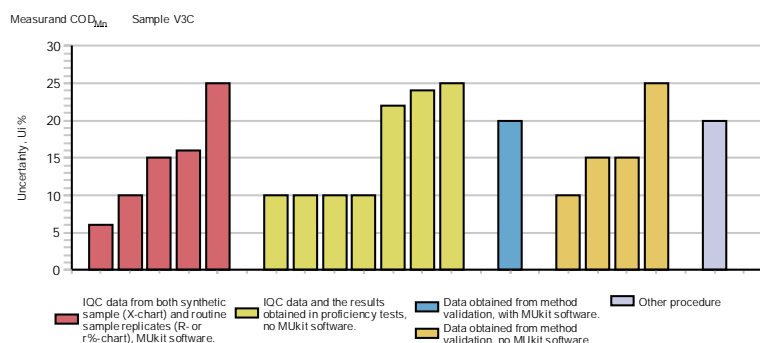
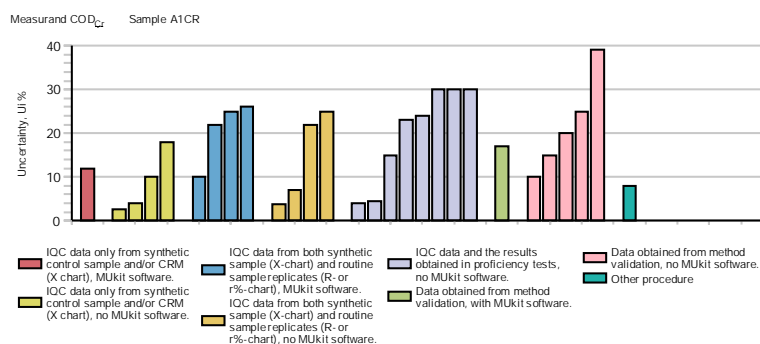
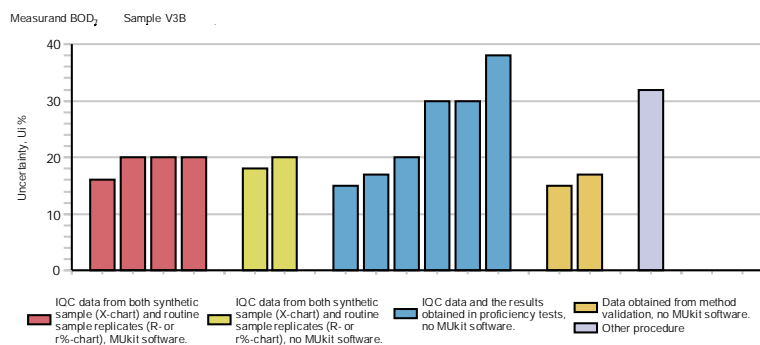


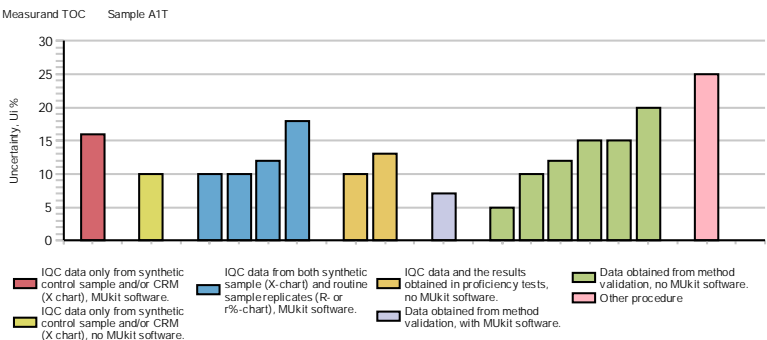
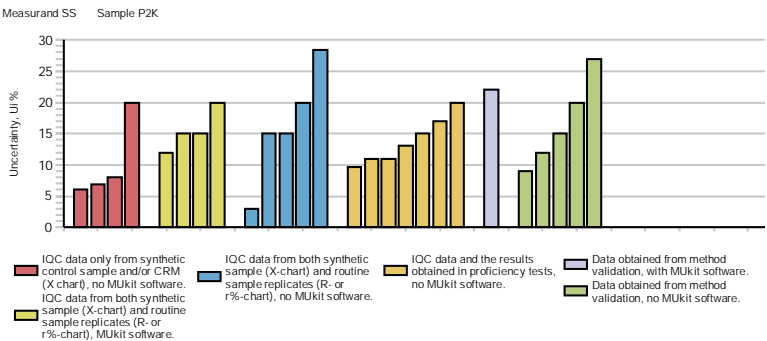
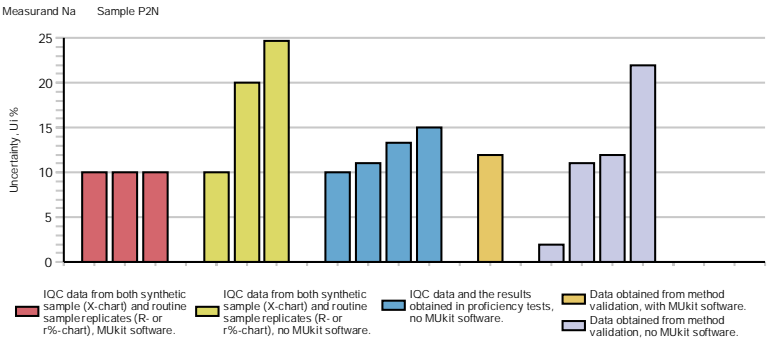
LIITE 13: Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

Examples of measurement uncertainties reported by the participants

Kuvissa esitetyt laajennetut mittausepävarmuudet 95 % merkitsevyystasolla ($k=2$) on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuudet on määritetty pääosin käyttämällä sisäistä laadunohjausdataa (IQC, *Internal quality control*). Käytetyt arviointimenettelyt on kuvaajissa ryhmitelty muun muassa sen mukaan onko käytetty MUkit –mittaus-epävarmuusohjelmaa [8, 9] tai onko käytetty menetelmävalidoinnin tulosaaineistoa [9].

In figures, the presented expanded measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation at 95 % confidence level ($k=2$). The expanded uncertainties were estimated mainly by using the internal quality control (IQC) data. The used procedures in figures below are grouped according to e.g. using or not using MUKIT software for uncertainty estimation [8, 9] or using method validation [9].







ISBN 978-952-11-4849-1 (nid.)
ISBN 978-952-11-4850-7 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkok.)